

سورة الفاتحة



دانشگاه شاهرود

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

مهندسی فرآوری مواد معدنی

رساله دکتری

بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر با استفاده از عوامل کمپلکس ساز در روش استخراج با حلال

سید محمد سید علیزاده گنجی

استاد راهنما:

دکتر سید ضیاءالدین شفائی

استاد مشاور:

دکتر ناصر گودرزی

آبان ۱۳۹۴



مدیریت تحصیلات تکمیلی
فرم شماره ۱۱

باسمه تعالی

شماره: ۲۶۹۴/۱۵۸۴-۲
تاریخ: ۴۴/۹/۲
ویرایش:

صورت جلسه دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

بدینوسیله گواهی می شود آقای سید محمد سید علیزاده گنجی دانشجوی دکتری رشته فرآوری مواد معدنی به شماره دانشجویی ۹۰۲۳۲۴۵ ورودی مهر ماه سال ۱۳۹۰ در تاریخ ۱۳۹۴/۸/۱۴ از رساله خود با عنوان: بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر با استفاده از عوامل کمپلکس ساز در روش استخراج باحلال دفاع و با اخذ نمره ۱۸ به درجه: بسیار خوب نائل گردید.

☒ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	☒ ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	☐ د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
☐ ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱	دکتر سید ضیالالدین شفاعی	استاد راهنما	استاد	
۲	دکتر ناصر گودرزی	استاد مشاور	دانشیار	
۳	دکتر محمود عبداللهی	استاد مدعو خارجی	استاد	
۴	دکتر مهدی قراپاچی	استاد مدعو خارجی	استادیار	
۵	دکتر محمد کار آموزیان	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۶	دکتر اصغر عزیزی	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده	استادیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم بعمل آید.

رئیس دانشکده و رئیس هیأت داوران: *عزیز محمد علی*

تاریخ و امضاء:



تقدیم به

بهترین عزیزانم، پدر، مادر، همسر و فرزندانم که رنج دوری اینجانب را تحمل کرده‌اند و با تشویق‌های خویش من را در این راه یاری رسانده‌اند.

تشکر و قدردانی

خداوند را شاکرم که توفیق تکمیل این پژوهش را به اینجانب عطا فرمود. بدون تردید انجام این امر بدون راهنمایی‌ها و کمک اساتید محترم، جناب آقایان دکتر سیّد ضیاءالدّین شفائی، دکتر ناصر گودرزی و دکتر اصغر عزیزی میسر نبود و لازم می‌دانم که از این بزرگواران کمال تقدیر و تشکر را در سر آغاز داشته باشم. همچنین از رهنمودهای ارزشمند اساتید محترم داور، کارشناسان آزمایشگاه جناب آقای مهندس نادری که در تهیه مواد شیمیایی و آقای مهندس عباسیان که با در اختیار قرار دادن محل آزمایشگاه جذب اتمی و سایر افراد که همکاری و مساعدت آنها به طریقی شامل حال اینجانب گردیده است کمال تشکر را دارم. از مسئولین دانشکده مهندسی معدن و پرسنل اداری دانشکده که مرا در انجام سریع مراحل علمی و اداری یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌نمایم و از خداوند متعال موفقیت و سلامتی روز افزون همه را آرزومندم.

عهد نامه

اینجانب سید محمد سید علی زاده گنجی دانشجوی دوره دکتری رشته مهندسی فرآوری مواد معدنی دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده رساله بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر با استفاده از عوامل کمپلکس ساز در روش استخراج با حلال متعهد می شوم:

۱- تحقیقات در این رساله توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.

۲- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.

۳- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.

۴- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی رساله تاثیرگذار بوده اند رعایت شده است.

۵- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضاء

تاریخ:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

خواص متنوع عناصر نادر باعث تقاضای روز افزون آن‌ها در تکنولوژی‌های جدید و بالطبع افزایش قیمت آن‌ها در سال‌های اخیر شده است. یکی از اصلی‌ترین مشکلات تهیه این عناصر، رفتار نزدیک در فرآیند استخراج و دشواری جدایش تفریقی آنها است. در سال‌های اخیر سیستم ترکیبی (مخلوط دو حلال آلی) برای جدایش بهتر عناصر نادر از همدیگر استفاده شد و مشاهده شد که تعدادی از این سیستم‌های ترکیبی می‌توانند جدایش تفریقی بعضی از عناصر نادر را بهبود بخشند. به همین دلیل در این تحقیق برای بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر از سیستم‌های ترکیبی ((سیانکس ۲۷۲ و ۸-هیدروکسی کوینولین (HQ))، (سیانکس ۲۷۲ و دپا) و (HQ و دپا) استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا با نسبت حجمی ۴ به ۱ بهترین جدایش تفریقی عناصر نادر شامل دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم را به همراه داشت. درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با استفاده از این سیستم ترکیبی (۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به ترتیب به ۹۹/۹۲، ۶۴/۵۴، ۲۶/۴۷ و ۳۰/۰۷ درصد رسید. زمانی که از اسید لاکتیک بعنوان عامل کمپلکس ساز به همراه سیستم ترکیبی فوق استفاده شد، نتایج نشان داد که جدایش تفریقی بر مبنای شاخص‌های درصد استخراج و فاکتور جدایش در مرحله استخراج تا حدی بهبود می‌یابد. درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با سیستم ترکیبی فوق به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار به ترتیب ۹۴/۰۳، ۵۰/۵۰، ۲/۹۰ و ۱/۰۰ درصد بدست می‌آیند. با غلظت کمتری از اسید نیتریک استریپینگ سیستم فوق به همراه اسید لاکتیک نسبت به بدون اسید لاکتیک انجام گرفت که از نظر اقتصادی و آلودگی محیط زیست می‌تواند بسیار با اهمیت باشد. درصدهای استریپینگ دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم از سیستم ترکیبی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار با استفاده از اسید نیتریک ۱ مولار به ترتیب ۹۹/۱۰، ۹۱/۷۸، ۲۲/۴۸ و ۳/۸۵ درصد بدست آمدند. پس از تعیین بهترین سیستم ترکیبی شامل حلال‌ها (سیانکس ۲۷۲ و دپا) و عامل کمپلکس ساز (اسید

لاکتیک)، فاکتورهای مهم و شرایط بهینه برای جدایش عناصر نادر سبک از سنگین با استفاده از روش سطح پاسخ، طرح مرکب مرکزی بدست آمد. بررسی نتایج نشان داد که تاثیرگذارترین پارامترها در جدایش عناصر نادر به ترتیب pH، غلظت حلال‌های آلی، نسبت حجم حلال‌های آلی، غلظت عامل کمپلکس ساز و زمان بودند. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که تحت شرایط pH (۱)، غلظت حلال‌های آلی (۰/۱۵ مولار)، زمان (۵ دقیقه)، نسبت حجم سیانکس به دپا (۱) و غلظت اسید لاکتیک (۰/۴ مولار)، عناصر نادر سنگین از سبک با درصدهای استخراج ۹۳/۷۸ برای دیسپروسیم، ۷۹/۶۵ برای گادولینیم، ۷/۸۵ برای نئودیمیم و ۲/۲۳ برای لانتانیم جدا می‌شوند. جدایش تفریقی عناصر سنگین (دیسپروسیم و گادولینیم)، تحت شرایط pH (۱/۱)، غلظت حلال‌های آلی (۰/۱۵ مولار)، زمان (۱۵ دقیقه)، نسبت حجم سیانکس به دپا (۴) و غلظت اسید لاکتیک (۰/۴ مولار) انجام گرفت. درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم تحت این شرایط به ترتیب ۸۵/۲۳، ۴۲/۲۷، ۱/۶۷ و ۰/۶۰ بدست آمدند. جدایش عناصر نادر سبک (نئودیمیم و لانتانیم)، تحت شرایط pH (۲/۲)، غلظت حلال‌های آلی (۰/۰۵ مولار)، زمان (۵ دقیقه)، نسبت حجم سیانکس به دپا (۲/۵) و غلظت اسید لاکتیک (۰/۴ مولار) انجام گرفت، به طوریکه درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم به ترتیب ۹۹/۹۹، ۹۹/۰۰، ۷۳/۷۰ و ۲۱/۲۳ درصد بدست آمدند.

کلمات کلیدی: عناصر نادر، جدایش تفریقی، سیستم ترکیبی، سیانکس ۲۷۲، دپا، هیدروکسی کوینولین

مقالات مستخرج از رساله دکتری

1- Seyed Mohamad Seyed Alizadeh Ganji, Seied Ziaeddin Shafaie, Nasser Goudarzi, (2015), "Investigation the performance of the solvents of D2EHPA, Cyanex272 and their mixture system in the separation of the rare earth elements from nitric acid solution", Journal of JME shahrood university, Accepted to online publish.

2-- Seyed Mohamad Seyed Alizadeh Ganji, Seied Ziaeddin Shafaie, Nasser Goudarzi, (2015),"Investigating the best mixture extraction systems in the separation of rare earth elements from nitric acid solution using Cyanex272, D2EHPA and 8-Hydroxyquinoline", journal of geosystem Engineering,Taylor&Francis production, Accepted to online publish.

۳- سید محمد سید علیزاده گنجی، سید ضیاء الدین شفائی، ناصر گودرزی، "بازیابی عناصر نادر از آپاتیت و مونازیت به روش فروشویی و استخراج با حلال آلی"، مجله علمی-ترویجی نظام مهندسی معدن، شماره ۲۲/ فصل بهار، سال ۱۳۹۳.

۴- سید محمد سید علیزاده گنجی، سید ضیاء الدین شفائی، "بازیابی عناصر از آپاتیت به روش فروشویی و استخراج با حلال آلی" کنفرانس بین المللی فرآوری مواد معدنی، دانشگاه زنجان، شهریور سال ۱۳۹۲.

۵- سید محمد سید علیزاده گنجی، سید ضیاء الدین شفائی، ناصر گودرزی، "بازیابی عناصر نادر از بستنزیت به روش فروشویی و استخراج با حلال آلی، کنفرانس ملی علوم معدنی، سازمان نظام مهندسی معدن مازندران- ساری، شهریور سال ۱۳۹۳.

۶- سید محمد سید علیزاده گنجی، سید ضیاء الدین شفائی، ناصر گودرزی، "بازیابی عناصر نادر از مونازیت به روش لیچینگ و استخراج با حلال آلی"، کنفرانس مهندسی معدن-تهران، مهر ماه سال ۱۳۹۳.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل ۱ کلیات.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۱
۱-۲- ضرورت انجام رساله.....	۳
۱-۳- اهداف تحقیق.....	۴
۱-۴- ساختار رساله.....	۴
فصل ۲ کلیات و مروری بر سوابق تحقیق.....	۷
۲-۱- مقدمه.....	۷
۲-۲- موارد کاربرد عناصر نادر.....	۱۰
۲-۳- طبقه بندی کانیه‌های مهم عناصر نادر.....	۱۱
۲-۴- ذخایر و کشورهای تولید کننده عناصر نادر.....	۱۲
۲-۵- وضعیت عناصر نادر در کشور.....	۱۲
۲-۶- فرآیندهای اولیه استخراج عناصر نادر.....	۱۶
۲-۷- فرآیندهای جدایش عناصر نادر.....	۱۷
۲-۸- مشخصات فیزیکی و شیمیایی کانی های حاوی عناصر نادر.....	۱۷
۲-۹- روشهای انحلال کانی های حاوی عناصر نادر.....	۲۱
۲-۱۰- فلوشیت استخراج با حلال آلی عناصر نادر از محلول های لیچینگ حاوی عناصر نادر.....	۲۸
۲-۱۱- استخراج کننده ها و رقیق کننده ها.....	۳۶
۲-۱۲- مکانیزم استخراج با حلال آلی.....	۳۸
۲-۱۳- استخراج با مخلوطی از حلال ها.....	۴۱
۲-۱۴- مروری بر کارهای انجام شده.....	۴۳

۱۲-۲- خلاصه و نتیجه گیری از مروری بر کارهای انجام شده.....	۴۵
فصل ۳ مواد و روش تحقیق.....	۴۷
۱-۳- مقدمه.....	۴۷
۲-۳- ضرایب توزیع و استریپینگ.....	۴۸
۳-۳- نسبت فاز و درصد استخراج.....	۴۹
۴-۳- فاکتورهای جداسازی و غنی سازی.....	۵۰
۵-۳- مواد لازم و تجهیزات.....	۵۰
۱-۵-۳- مواد شیمیایی و آماده سازی محلول سنتتیک:.....	۵۰
۲-۵-۳- آماده سازی حلال های آلی:.....	۵۱
۳-۵-۳- لوازم و دستگاه ها.....	۵۲
فصل ۴ آزمایش ها و نتایج.....	۵۵
۱-۴- مقدمه.....	۵۵
۲-۴- بهینه سازی پارامترهای استخراج با حلال های آلی.....	۵۶
۱-۲-۴- بهینه سازی pH.....	۵۶
۲-۲-۴- بهینه سازی غلظت حلال های آلی.....	۶۴
۳-۴- بررسی هم افزایی سیستم های دوگانه در استخراج و جدایش عناصر نادر.....	۷۳
۱-۳-۴- بررسی هم افزایی سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ.....	۷۳
۲-۳-۴- بررسی هم افزایی سیستم دوگانه HQ و دپا.....	۷۵
۳-۳-۴- بررسی هم افزایی سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا.....	۷۸
۴-۴- مقایسه عملکردهای حلال های آلی به صورت منفرد و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.....	۸۱
۱-۴-۴- مقایسه عملکرد حلال های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی.....	۸۱
۲-۴-۴- مقایسه عملکرد حلال های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی.....	۸۳
۳-۴-۴- مقایسه عملکرد حلال های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی.....	۸۵
۵-۴- بررسی تأثیر عوامل کمپلکس ساز در استخراج و جدایش عناصر نادر.....	۸۷
۱-۵-۴- بررسی تأثیر غلظت اسید لاکتیک در بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر.....	۸۷
۲-۵-۴- بررسی تأثیر غلظت EDTA در جدایش تفریقی سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا.....	۹۶

۹۹.....	۴-۶- مقایسه تأثیر اسید لاکتیک در بهبود جدایش تفریقی سیستم های مختلف.....
۱۰۵.....	۴-۷- استریپینگ.....
۱۰۵.....	۴-۷-۱- استریپینگ سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک با اسیدهای معدنی.....
۱۱۲.....	۴-۷-۲- استریپینگ سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه اسید لاکتیک با اسیدهای معدنی.....
۱۱۹.....	۴-۸- بررسی و مقایسه تاثیر اسید لاکتیک در استریپینگ سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا با اسیدهای معدنی.....
۱۲۵.....	۴-۹- خلاصه و نتیجه گیری.....
۱۲۹.....	فصل ۵ بهینه سازی پارامترهای موثر بر استخراج و جدایش عناصر نادر با طراحی آزمایش ها.....
۱۲۹.....	۵-۱- مقدمه.....
۱۳۱.....	۵-۲- روش و طرح انجام آزمایش های استخراج و جدایش با حلال آلی.....
۱۳۲.....	۵-۳- تجزیه و تحلیل نتایج.....
۱۳۲.....	۵-۳-۱- مدلسازی.....
۱۳۸.....	۵-۳-۲- آنالیز خطاهای حاصل از مدلسازی درصد استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم.....
۱۴۰.....	۵-۳-۳- بررسی تاثیر فاکتورها بر درصد استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم.....
۱۴۹.....	۵-۴- بهینه سازی پارامترهای فرآیند.....
۱۵۵.....	فصل ۶ جمع بندی، نتیجه گیری و پیشنهادها.....
۱۵۵.....	۶-۱- مقدمه.....
۱۵۶.....	۶-۲- جمع بندی نتایج حاصل از استخراج با حلال های آلی.....
۱۶۰.....	۶-۳- جمع بندی نتایج حاصل از استفاده عوامل کمپلکس ساز.....
۱۶۱.....	۶-۴- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استریپینگ.....
۱۶۲.....	۶-۵- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله بهینه سازی پارامترها با بررسی تأثیر فاکتورها بر درصد استخراج.....
۱۶۵.....	۶-۶- جنبه نوآوری طرح.....
۱۶۶.....	۶-۷- پیشنهادها.....
۱۶۸.....	منابع.....
۱۷۴.....	پیوست جداول.....

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل (۱-۲) جدول تناوبی و موقعیت عناصر نادر.....	۸
شکل (۲-۲) درصد توزیع عناصر مختلف نادر در کنسانتره آپاتیت چادرملو.....	۱۴
شکل (۳-۲) مقدار عناصر نادر موجود در بار ورودی کارخانه فلوتاسیون اسفوردی بر حسب ppm.....	۱۴
شکل (۴-۲) مقدار عناصر نادر موجود در کنسانتره آپاتیت اسفوردی بر حسب ppm.....	۱۵
شکل (۵-۲) نمودار ستونی عیار عناصر نادر در تعدادی از مهم ترین کنسارهای ایران و کایرونا.....	۱۶
شکل (۶-۲) کانی آپاتیت.....	۲۰
شکل (۷-۲) کانی مونازیت.....	۲۰
شکل (۸-۲) کانی بستنزیت.....	۲۱
شکل (۹-۲) روش لیچینگ بازی کنسانتره‌های شن مونازیت.....	۲۳
شکل (۱۰-۲) روش لیچینگ کنسانتره شن مونازیت با اسید سولفوریک.....	۲۴
شکل (۱۱-۲) فلوشیت انحلال بستنزیت با اسید کلریدریک.....	۲۷
شکل (۱۲-۲) فلوشیت عمومی برای بازیابی لاتانیدها از آپاتیت.....	۳۱
شکل (۱۳-۲) فلوشیت بازیابی لاتانیوم، نئودیم و ایتیم از کانه مونازیت به روش استخراج با حلال آلی.....	۳۳
شکل (۱۴-۲) فلوشیت فرآیند تولید اکسید اروپیم از کانی بستنزیت به روش استخراج با حلال آلی.....	۳۵
شکل (۱-۳) نمایی از دستگاه همزن مغناطیسی (A) و دستگاه ICP (B).....	۵۳
شکل (۱-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر در استخراج با حلال آلی دپا.....	۵۷
شکل (۲-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی دپا.....	۵۸
شکل (۳-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی دپا.....	۵۹
شکل (۴-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.....	۶۰
شکل (۵-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.....	۶۱
شکل (۶-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.....	۶۲
شکل (۷-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی HQ.....	۶۳
شکل (۸-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با HQ.....	۶۳
شکل (۹-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با HQ.....	۶۴
شکل (۱۰-۴) تأثیر غلظت دپا بر نسبت توزیع عناصر نادر.....	۶۵
شکل (۱۱-۴) تأثیر غلظت دپا بر درصد استخراج عناصر نادر.....	۶۶
شکل (۱۲-۴) تأثیر غلظت دپا بر فاکتور جدایش عناصر نادر.....	۶۷
شکل (۱۳-۴) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر نسبت توزیع عناصر نادر.....	۶۸
شکل (۱۴-۴) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج عناصر نادر.....	۶۹
شکل (۱۵-۴) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر فاکتور جدایش عناصر نادر.....	۶۹
شکل (۱۶-۴) تأثیر غلظت HQ بر نسبت توزیع عناصر نادر.....	۷۱
شکل (۱۷-۴) تأثیر غلظت HQ بر درصد استخراج عناصر نادر.....	۷۲
شکل (۱۸-۴) تأثیر غلظت HQ بر فاکتور جدایش عناصر نادر.....	۷۲
شکل (۱۹-۴) تأثیر حجم‌های مختلف سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر نسبت توزیع.....	۷۴
شکل (۲۰-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر درصد استخراج.....	۷۴

شکل (۲۱-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر فاکتور جدایش..... ۷۵

شکل (۲۲-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر نسبت توزیع..... ۷۶

شکل (۲۳-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر درصد استخراج..... ۷۷

شکل (۲۴-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر فاکتور جدایش..... ۷۸

شکل (۲۵-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر نسبت توزیع..... ۷۹

شکل (۲۶-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر درصد استخراج..... ۸۰

شکل (۲۷-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر فاکتور جدایش..... ۸۱

شکل (۲۸-۴) نمودار مقایسه درصد استخراج بین حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه..... ۸۲

شکل (۲۹-۴) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه..... ۸۳

شکل (۳۰-۴) مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه..... ۸۴

شکل (۳۱-۴) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه..... ۸۴

شکل (۳۲-۴) مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی..... ۸۶

شکل (۳۳-۴) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی..... ۸۶

شکل (۳۴-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا..... ۸۸

شکل (۳۵-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا..... ۸۹

شکل (۳۶-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا..... ۸۹

شکل (۳۷-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم HQ و دپا..... ۹۰

شکل (۳۸-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم HQ و دپا..... ۹۱

شکل (۳۹-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش در سیستم HQ و دپا..... ۹۲

شکل (۴۰-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲..... ۹۳

شکل (۴۱-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲..... ۹۴

شکل (۴۲-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲..... ۹۴

شکل (۴۳-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با دپا..... ۹۵

شکل (۴۴-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج با دپا..... ۹۶

شکل (۴۵-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش با دپا..... ۹۷

شکل (۴۶-۴) تأثیر غلظت EDTA بر نسبت توزیع در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا..... ۹۸

شکل (۴۷-۴) تأثیر غلظت EDTA بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا..... ۹۸

شکل (۴۸-۴) تأثیر غلظت EDTA بر فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا..... ۹۹

شکل (۴۹-۴) مقایسه بهترین نتایج از درصد استخراج سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک..... ۱۰۰

شکل (۵۰-۴) مقایسه بهترین نتایج از فاکتورهای جدایش سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک..... ۱۰۱

شکل (۵۱-۴) مقایسه فاکتورهای غنی سازی سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک..... ۱۰۲

شکل (۵۲-۴) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر درصد استخراج عناصر نادر..... ۱۰۳

شکل (۵۳-۴) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور جدایش..... ۱۰۳

شکل (۵۴-۴) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور غنی سازی..... ۱۰۴

شکل (۵۵-۴) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ..... ۱۰۶

شکل (۵۶-۴) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ..... ۱۰۷

شکل (۵۷-۴) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش استریپینگ..... ۱۰۷

- شکل (۴-۵۸) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ..... ۱۰۸
- شکل (۴-۵۹) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپینگ..... ۱۰۹
- شکل (۴-۶۰) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر فاکتور جدایش استریپینگ..... ۱۱۰
- شکل (۴-۶۱) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ..... ۱۱۱
- شکل (۴-۶۲) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ..... ۱۱۱
- شکل (۴-۶۳) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش استریپینگ..... ۱۱۲
- شکل (۴-۶۴) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ..... ۱۱۳
- شکل (۴-۶۵) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ..... ۱۱۴
- شکل (۴-۶۶) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش استریپینگ..... ۱۱۵
- شکل (۴-۶۷) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ..... ۱۱۶
- شکل (۴-۶۸) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپینگ..... ۱۱۶
- شکل (۴-۶۹) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر فاکتور جدایش استریپینگ..... ۱۱۷
- شکل (۴-۷۰) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ..... ۱۱۸
- شکل (۴-۷۱) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ..... ۱۱۸
- شکل (۴-۷۲) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش در استریپینگ..... ۱۱۹
- شکل (۴-۷۳) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ در سیستم بدون اسید لاکتیک..... ۱۲۰
- شکل (۴-۷۴) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور جدایش در سیستم دوگانه بدون اسید لاکتیک..... ۱۲۱
- شکل (۴-۷۵) مقایسه بهترین عملکرد اسیدها بر فاکتور غنی سازی در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک..... ۱۲۱
- شکل (۴-۷۷) مقایسه عملکرد اسیدهای مختلف بر فاکتور جدایش در مرحله استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک..... ۱۲۲
- شکل (۴-۷۸) مقایسه عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک..... ۱۲۳
- شکل (۴-۸۰) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور جدایش سیستمهای با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک..... ۱۲۵
- شکل (۴-۸۱) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی سیستمهای با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک..... ۱۲۵
- شکل (۵-۱) احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د)..... ۱۳۹
- شکل (۵-۲): نمودار Externally Studentized Residuals (مانده استیودنتیده بیرونی) برای بررسی مقادیر خارج از رده مربوط به درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د)..... ۱۴۰
- شکل (۵-۳) تأثیر pH بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د)..... ۱۴۱
- شکل (۵-۴) تأثیر نسبت حجم سیانکس به دپا بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د)..... ۱۴۲
- شکل (۵-۵) تأثیر غلظت حلال آلی بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د)..... ۱۴۳
- شکل (۵-۶) تأثیر زمان بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د)..... ۱۴۴
- شکل (۵-۷) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د)..... ۱۴۵

- شکل (۵-۸) اثر متقابل pH-نسبت حجم سیانکس به دپا (الف) و اثر متقابل pH-غلظت حلال‌های آلی (ب) بر درصد استخراج دیسپروسیم..... ۱۴۷
- شکل (۵-۹) اثر متقابل pH-نسبت حجم سیانکس به دپا (الف)، اثر متقابل pH-غلظت حلال‌های آلی (ب)، اثر متقابل غلظت حلال‌های آلی-نسبت سیانکس به دپا (ج) و اثر متقابل غلظت اسید لاکتیک-زمان بر درصد استخراج گادولینیم..... ۱۴۷
- شکل (۵-۱۰) اثر متقابل غلظت حلال‌های آلی-pH بر درصد استخراج لانتانیم..... ۱۴۸
- شکل (۵-۱۱) سطوح تراز فاکتورهای مهم pH-نسبت حجم سیانکس به دپا بر درصد استخراج دیسپروسیم..... ۱۴۹

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۲) مشخصات عناصر نادر.....	۹
جدول (۳-۲) عدد کئوردینانس و فراوانی گروه عناصر نادر سبک و سنگین.....	۱۰
جدول (۴-۲) ذخایر و تولید عناصر معادن دنیا.....	۱۳
جدول (۵-۲) میانگین عیار عناصر نادر در کنسانتره آپاتیت چادر ملو و آپاتیت اسفوردی بر حسب ppm.....	۱۵
جدول (۶-۲) عیار مجموع عناصر نادر خاکی در چند کانسار مهم ایران و کایرونای سوئد بر حسب ppm.....	۱۶
جدول (۷-۲) درصد اکسید عناصر نادر موجود در کانی‌های اصلی.....	۱۸
جدول (۸-۲) فاکتورهای جدایش در سیستم‌های مختلف.....	۴۲
جدول (۹-۲) مروری بر کارهای انجام شده در زمینه استخراج عناصر نادر با حلال آلی.....	۴۳
جدول (۱-۳) آماده سازی ۵۰۰/۰ (ml) از محلول سنتتیک با غلظت ۲۰۰ ppm.....	۵۱
جدول (۲-۳) مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد مورد نیاز.....	۵۳
جدول (۳-۳) وزن مورد نیاز برای تهیه ۱۰۰/۰ ml حلال با غلظت ۰/۰۵ مولار.....	۵۳
جدول (۱-۵) عوامل موثر به همراه سطوح براساس طرح مرکب مرکزی.....	۱۳۲
جدول (۲-۵) ماتریس طرح مرکب مرکزی انجام آزمایشها و مقادیر پاسخ (درصد استخراج عناصر نادر).....	۱۳۳
جدول (۳-۵) آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای درصد استخراج عنصر دیسپروسیم.....	۱۳۴
جدول (۴-۵) آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای درصد استخراج گادولینیم.....	۱۳۶
جدول (۵-۵) آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای درصد استخراج نئودیمیم.....	۱۳۷
جدول (۶-۵) آنالیز واریانس مدل ۲F1 با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای درصد استخراج لانتانیم.....	۱۳۷
جدول (۷-۵) تعیین شرایط آزمایش‌های بهینه بوسیله نرم افزار برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از سبک.....	۱۵۰
جدول (۸-۵) تعیین شرایط آزمایش‌های بهینه بوسیله نرم افزار برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از همدیگر.....	۱۵۱
جدول (۹-۵) تعیین شرایط آزمایش‌های بهینه بوسیله نرم افزار برای جدایش تفریقی عناصر نادر سبک از همدیگر.....	۱۵۱
جدول (۱۰-۵) سطح اپتیمم پیشنهادی برای جدایش تفریقی عناصر سنگین از سبک به همراه آزمایش‌های اعتبار سنجی مدل.....	۱۵۲
جدول (۱۱-۵) سطح اپتیمم پیشنهادی برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین به همراه آزمایش‌های اعتبار سنجی مدل.....	۱۵۲
جدول (۱۲-۵) سطح اپتیمم پیشنهادی برای جدایش تفریقی عناصر نادر سبک به همراه آزمایش‌های اعتبار سنجی مدل.....	۱۵۲
جدول (۱-۶) شرایط بهینه جدایش تفریقی عناصر نادر.....	۱۶۵
جدول (۱-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر در استخراج با حلال آلی دپا.....	۱۷۴
جدول (۲-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال دپا.....	۱۷۴

جدول (۳-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی دپا.....	۱۷۴
جدول (۴-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.....	۱۷۵
جدول (۵-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.....	۱۷۵
جدول (۶-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.....	۱۷۵
جدول (۷-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی HQ.....	۱۷۵
جدول (۸-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی HQ.....	۱۷۶
جدول (۹-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی HQ.....	۱۷۶
جدول (۱۰-۴) تأثیر غلظت دپا بر نسبت توزیع عناصر نادر.....	۱۷۶
جدول (۱۱-۴) تأثیر غلظت دپا بر درصد استخراج عناصر نادر.....	۱۷۶
جدول (۱۲-۴) تأثیر غلظت دپا بر فاکتور جدایش عناصر نادر.....	۱۷۷
جدول (۱۳-۴) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر نسبت توزیع عناصر نادر.....	۱۷۷
جدول (۱۵-۴) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر فاکتور جدایش عناصر نادر.....	۱۷۷
جدول (۱۶-۴) تأثیر غلظت HQ بر نسبت توزیع عناصر نادر.....	۱۷۸
جدول (۱۷-۴) تأثیر غلظت HQ بر درصد استخراج عناصر نادر.....	۱۷۸
جدول (۱۸-۴) تأثیر غلظت HQ بر روی فاکتور جدایش عناصر نادر.....	۱۷۸
جدول (۱۹-۴) تأثیر حجم‌های مختلف سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر نسبت توزیع.....	۱۷۸
جدول (۲۰-۴) تأثیر حجم‌های مختلف سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر درصد استخراج.....	۱۷۹
جدول (۲۱-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر فاکتور جدایش.....	۱۷۹
جدول (۲۲-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر نسبت توزیع.....	۱۷۹
جدول (۲۳-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر درصد استخراج.....	۱۷۹
جدول (۲۴-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر فاکتور جدایش.....	۱۸۰
جدول (۲۵-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر نسبت توزیع.....	۱۸۰
جدول (۲۶-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر درصد استخراج.....	۱۸۰
جدول (۲۷-۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر فاکتور جدایش.....	۱۸۰
جدول (۲۸-۴) مقایسه درصد استخراج بین حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه...۱۸۱	۱۸۱
جدول (۲۹-۴) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی سیانکس ۲۷۲، دپا و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.....	۱۸۱
جدول (۳۰-۴) مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.....	۱۸۱
جدول (۳۱-۴) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.....	۱۸۲
جدول (۳۲-۴) مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.....	۱۸۲
جدول (۳۳-۴) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی.....	۱۸۲
جدول (۳۴-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.....	۱۸۳
جدول (۳۵-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.....	۱۸۳
جدول (۳۶-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.....	۱۸۳
جدول (۳۷-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم HQ و دپا.....	۱۸۳
جدول (۳۸-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم HQ و دپا.....	۱۸۴
جدول (۳۹-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش در سیستم HQ و دپا.....	۱۸۴
جدول (۴۰-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲.....	۱۸۴
جدول (۴۱-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲.....	۱۸۴

جدول (۴-۴۲) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲.....	۱۸۵
جدول (۴-۴۳) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با دپا.....	۱۸۵
جدول (۴-۴۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج با دپا.....	۱۸۵
جدول (۴-۴۵) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش با دپا.....	۱۸۵
جدول (۴-۴۶) تأثیر غلظت EDTA بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.....	۱۸۶
جدول (۴-۴۷) تأثیر غلظت EDTA بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.....	۱۸۶
جدول (۴-۴۸) تأثیر غلظت EDTA بر فاکتور جدایش سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.....	۱۸۶
جدول (۴-۴۹) مقایسه بهترین نتایج از درصد استخراج سیستم های مختلف با اسید لاکتیک.....	۱۸۷
جدول (۴-۵۰) مقایسه بهترین نتایج از فاکتورهای جدایش سیستم های مختلف با اسید لاکتیک.....	۱۸۷
جدول (۴-۵۱) مقایسه فاکتورهای غنی سازی سیستم های مختلف با اسید لاکتیک.....	۱۸۸
جدول (۴-۵۲) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر درصد استخراج عناصر نادر.....	۱۸۸
جدول (۴-۵۳) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور جدایش.....	۱۸۸
جدول (۴-۵۴) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور غنی سازی.....	۱۸۹
جدول (۴-۵۵) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ.....	۱۸۹
جدول (۴-۵۶) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ.....	۱۸۹
جدول (۴-۵۷) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش استریپینگ.....	۱۹۰
جدول (۴-۵۸) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر ضریب استریپینگ.....	۱۹۰
جدول (۴-۵۹) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر درصد استریپینگ.....	۱۹۰
جدول (۴-۶۰) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر فاکتور جدایش استریپینگ.....	۱۹۰
جدول (۴-۶۱) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ.....	۱۹۱
جدول (۴-۶۲) تأثیر غلظت های مختلف اسید نیتریک بر درصد استریپینگ.....	۱۹۱
جدول (۴-۶۳) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش استریپینگ.....	۱۹۱
جدول (۴-۶۴) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ.....	۱۹۱
جدول (۴-۶۵) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ.....	۱۹۲
جدول (۴-۶۶) تأثیر اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش استریپینگ.....	۱۹۲
جدول (۴-۶۷) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر ضریب استریپینگ.....	۱۹۲
جدول (۴-۶۸) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر درصد استریپینگ.....	۱۹۲
جدول (۴-۶۹) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر فاکتور جدایش استریپینگ.....	۱۹۳
جدول (۴-۷۰) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ.....	۱۹۳
جدول (۴-۷۱) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ.....	۱۹۳
جدول (۴-۷۲) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش در استریپینگ.....	۱۹۳
جدول (۴-۷۳) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک.....	۱۸۳
جدول (۴-۷۴) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور جدایش در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک.....	۱۹۴
جدول (۴-۷۵) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک.....	۱۹۴

جدول (۴-۷۶) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ در سیستم حلال دوگانه با اسید لاکتیک.....	۱۹۵
جدول (۴-۷۷) مقایسه عملکرد اسیدهای مختلف بر فاکتور جدایش مرحله استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک.....	۱۹۵
جدول (۴-۷۸) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک.....	۱۹۵
جدول (۴-۷۹) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک.....	۱۹۶
جدول (۴-۸۰) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور جدایش سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک.....	۱۹۶
جدول (۴-۸۱) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک.....	۱۹۶

فصل ۱

کلیات

۱-۱- مقدمه

عناصر نادر به علت خواص احیا کنندگی بسیار بالا، در طبیعت بصورت خالص یافت نمی‌شوند و به سرعت اکسید می‌شوند. جدایش عناصر نادر از همدیگر به خاطر شباهت زیاد خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار سخت است. خواص متنوع اپتیکی، مغناطیسی، الکتریکی، کاتالیستی، شیمیایی، متالورژیکی و هسته‌ای این عناصر باعث شده است تا در تکنولوژی‌های جدید کاربردهای زیادی پیدا کنند. از دیگر موارد کاربرد این گروه از فلزات می‌توان در ساخت سنگ آتش‌زنه فندک‌ها، تابنده‌ها (لامپ‌های فلورسنت)، صفحه نمایش (LCD)، لوح فشرده (CD)، آهنرباهای دائمی، باتری‌های خانگی و باتری‌های قابل شارژ تلفن همراه، سوپر هادی دمای بالا، سوپر آلیاژهای مورد استفاده در صنعت هوا و فضا، مخازن ایمن برای حمل و ذخیره گاز هیدروژن و غیره اشاره کرد. با توجه به موارد بالا تقاضای روز افزون این فلز در صنایع مختلف دنیا موجب افزایش قیمت این عناصر در سال‌های اخیر شده است به طوری که روش‌های تولید عناصر نادر با خلوص بالا جاذبه خاصی پیدا کرده و قیمت آن‌ها با افزایش درصد خلوص به طور تصاعدی افزایش یافته است. ایران یکی از کشورهای وارد کننده عناصر نادر است و تا به امروز عناصر نادر خاکی در آن تولید نمی‌شود. علی رغم

انجام کارهای اکتشافی محدود، وجود آنومالی‌های متعدد در ایران برای این عناصر به اثبات رسیده است.

روش‌های مختلفی برای جدایش عناصر نادر وجود دارند که از میان آن‌ها روش استخراج با حلال آلی به خاطر سادگی، سرعت بالای استخراج، عدم محدودیت برای استفاده در محدوده‌های غلظتی بالا و خلوص بالای محصولات بدست آمده از روش‌های مطلوب است. در سال‌های اخیر از مخلوط دو حلال آلی برای جدایش بهتر عناصر نادر از همدیگر استفاده شد و مشاهده گردید که تعدادی از سیستم‌های دوگانه توانسته است جدایش بین عناصر نادر را تا حدود زیادی بهبود ببخشند. در تحقیق حاضر از سیستم دوگانه که از حلال‌های آلی سیانکس^۱ ۲۷۲ و HQ^۲ و دپا^۳ (D2EHPA) تشکیل می‌گردد، برای بهبود فاکتور جدایش عناصر نادر در محیط نیترا ته استفاده شد، مطالعات پیشین نشان می‌دهد که عملکرد جدایشی حلال‌های آلی بر اساس این که نوع فاز آبی، کلریدی، فسفات، نیترا ته یا سولفات باشد، متفاوت خواهد بود (Osman, 2006). دلایل انتخاب این حلال‌ها در سیستم دوگانه برای جدایش عناصر نادری مانند لانتانیم، نئودیمیم، گادولینیم و دیسپروسیم به شرح ذیل است:

یکی از مشخصات برجسته و ممتاز سیانکس ۲۷۲ به عنوان یک حلال آلی، خواص انتخابی بالا، فاکتورهای جدایش بالای عناصر نادر و اسیدیته پایین در مرحله استخراج و استریپینگ است. HQ هم نوعی لیگاند قوی برای یون‌های فلزات است و در جدایش و غنی‌سازی یون‌های فلزی به روش‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در واقع HQ یک گزینه خوب برای استخراج یون‌های عناصر نادر است و می‌تواند با یون‌های عناصر نادر به شکل کی لیت‌های هیدروفوبیک واکنش دهد و با حلال‌های آلی استخراج شود و در آخر دپا به خاطر عملکرد خوب آن نسبت به جدایش عناصر نادر سبک به عنوان حلال‌های آلی در سیستم دوگانه مورد انتخاب و استفاده قرار گرفتند تا بهترین سیستم دوگانه از بین این ۳ سیستم انتخاب گردد.

1 - bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid

2 -8-hydroxyquinoline

3 - di(2-ethylhexyl)phosphoric acid

افزودن عامل کمپلکس ساز به فاز آبی، باعث افزایش فاکتور جدایش عناصر نادر در استخراج با حلال آلی می‌شود (Wang et al., 2004). با افزودن عامل کمپلکس ساز به محلول آبی، قسمتی از فلزات موجود در فاز آبی با عامل کمپلکس ساز تشکیل کمپلکس می‌دهند که دیگر بوسیله حلال آلی استخراج نمی‌شوند (Sun et al., 2006). در این تحقیق عوامل کمپلکس ساز مانند اتیلن دی آمین ترا استیک اسید^۴ (EDTA) و اسید لاکتیک^۵ در سیستم دوگانه به منظور بهبود فاکتور جدایش مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۲- ضرورت انجام رساله

تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که سیستم‌های استخراج هم‌افزا نه تنها می‌توانند موجب بهبود بازدهی استخراج و خواص انتخابی جدایش عناصر نادر شوند، بلکه می‌توانند باعث افزایش پایداری کمپلکس‌های استخراج شده، بهبود حلالیت کمپلکس‌های استخراج شده در فاز آلی، حذف پدیده امولسیون و تشکیل فاز سوم و افزایش سرعت واکنش استخراج شوند [Shanshan et al., 2009]. در دهه اخیر برای جدایش عناصر نادر از یکدیگر از سیستم‌های هم‌افزای مختلفی استفاده شد و با انجام این آزمایش‌ها فاکتور جدایش بین عناصر نادر افزایش یافت. با توجه به مطالعات انجام گرفته تاکنون هیچ تحقیقی مبنی بر استفاده از این حلال‌ها و عوامل کمپلکس ساز در سیستم دوگانه به منظور افزایش فاکتور جدایش عناصر نادر لانتانیم، نفودیمیم، گادولینیم و دیسپروسیم در محیط نیترا ته مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین تحقیق و بررسی سیستم‌های ترکیبی مختلف شامل حلال‌های آلی و عوامل کمپلکس ساز می‌تواند منجر به نوآوری در این زمینه گردد.

4 - Ethylenediaminetetraacetic acid

5 -Lactic acid

۱-۳-اهداف تحقیق

از اهداف این تحقیق، می‌توان افزایش فاکتور جدایش بین عناصر نادر سبک و سنگین به منظور جدایش تفریقی و خالص سازی آن‌ها با استفاده از سیستم‌های ترکیبی مختلف، عوامل کمپلکس‌ساز و استریپینگ نام برد. انتخاب بهترین سیستم ترکیبی از بین سیستم‌های دوگانه مختلف (سیانکس ۲۷۲ و دپا، سیانکس ۲۷۲ و HQ و دپا و HQ) گام نخست آزمایش‌ها بوده است، سپس بررسی تاثیر عوامل کمپلکس‌ساز (اسید لاکتیک و EDTA) در بهبود فاکتور جدایش سیستم ترکیبی بوده است. تاثیر اسید لاکتیک در استریپینگ سیستم ترکیبی با اسیدهای معدنی مختلف (اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید کلریدریک) نیز مورد بررسی قرار گرفت. بهینه سازی پارامترهای مهم مانند غلظت حلال‌ها، pH، غلظت عوامل کمپلکس‌ساز و ... با نرم افزار طراحی آزمایش از دیگر اهداف این تحقیق بوده است.

۱-۴-ساختار رساله

این رساله در پنج فصل تنظیم گردید. فصل اول تحت عنوان کلیات، شامل مقدمه، ضرورت انجام رساله، اهداف تحقیق و ساختار رساله است. فصل دوم تحت عنوان کلیات و مروری بر سوابق تحقیق که شامل مقدمه، وضعیت عناصر نادر در کشور، موارد کاربرد عناصر نادر، طبقه‌بندی کانی‌های مهم عناصر نادر، ذخایر و کشورهای تولید کننده، فرآیندهای اولیه استخراج، فرآیندهای جدایش عناصر نادر، مشخصات فیزیکی و شیمیایی کانی‌های عناصر نادر و روش‌های انحلال، فلوشیت استخراج با حلال آلی، مکانیزم استخراج با حلال آلی، استخراج با مخلوطی از حلال‌های آلی، مروری بر کارهای انجام شده و نتیجه‌گیری از کارهای انجام شده است. فصل سوم تحت عنوان مواد و روش تحقیق شامل مقدمه، ضرایب توزیع و استریپینگ، نسبت فاز و درصد استخراج، فاکتورهای جداسازی و غنی‌سازی، مواد شیمیایی و آماده سازی محلول سنتتیک، آماده

سازی حلال‌ها، لوازم و دستگاه‌ها و شرایط آزمایش‌های استخراج با حلال آلی است. فصل چهارم تحت عنوان آزمایش‌ها و نتایج شامل سه مرحله اصلی، از انجام آزمایش‌ها در زمینه استخراج با حلال‌های آلی و مقایسه عملکردهای آن‌ها، استفاده از عوامل کمپلکس‌ساز و مقایسه تأثیر استفاده از عوامل کمپلکس‌سازها و مرحله استریپینگ با اسیدهای معدنی است. در فصل پنجم، به بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر استخراج و جدایش عناصر نادر با طراحی آزمایش‌ها پرداخته شد و در پایان، در فصل ششم، در جمع‌بندی، نتیجه‌گیری و پیشنهادها به نتایج مهم از انجام این تحقیق، نوآوری و پیشنهادها اشاره شده است.

فصل ۲

کلیات و مروری بر سوابق تحقیق

۲-۱- مقدمه

در جدول تناوبی، عناصر نادر خاکی^۶ شامل ۱۷ عنصر است و چون با لانتانیم شروع می‌شوند، به گروه لانتانیدها معروفند. این عناصر دارای خواص احیا کنندگی بسیار بالا بوده و به سرعت اکسید می‌شوند، به همین دلیل در طبیعت به صورت خالص یافت نمی‌شوند، به خاطر شباهت زیاد خواص فیزیکی و شیمیایی این گروه از عناصر، جدایش آنها از همدیگر بسیار سخت است (Radhika et al., 2010). ۱۵ عنصر از عناصر نادر با عدد اتمی ۵۷ تا ۷۱ به دلیل خواص مشابه با لانتانیم به لانتانیدها معروف می‌باشند که در گروه ۱۷ از جدول تناوبی مندلیف قرار دارند. جایگاه این عناصر در جدول

6 -Rare Earth Element , REE

(۱-۲) و شکل (۱-۲) نشان داده شده است. ایتیریم (با عدد اتمی ۳۹) و اسکاندیم (با عدد اتمی ۲۱) در گروه ۱۷ فلزات انتقالی قرار دارند این عناصر با اینکه لانتانید نیستند ولی جزء آنها طبقه‌بندی می‌شوند، زیرا عموماً با کانی‌های طبیعی و خصوصیات شیمیایی (اربیتال‌های d آنها در حال پر شدن) مشابه با لانتانیدها (اربیتال‌های d و f در حال پر شدن) یافت می‌شوند.

Rare Earth Elements

by Geology.com

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Lanthanides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Actinides

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

شکل (۱-۲) جدول تناوبی و موقعیت عناصر نادر.

گروه عناصر نادر حدود ۰/۰۰۸ درصد وزنی از پوسته زمین را تشکیل می‌دهند و به صورت کانی‌های مختلف نمایان می‌گردند که از میان آنها تعدادی مانند بستنزیت (کانی فلوروکربنات)، موناازیت (کانی فسفات)، آلانیت (کانی هیدروسلیکات)، گادولینیت (سلیکات ایتیریم) و زنوتیم (فسفات ایتیریم) دارای اهمیت زیاد می‌باشند (Tarek et al., 2007; Pietrelli et al., 2002).

عناصر نادر خاکی به دو گروه سبک^۷ و سنگین^۸ تقسیم می‌شوند. جدول (۲-۲) این تقسیم بندی را نشان می‌دهد. عناصر سبک شامل ۷ عنصر اول (با عدد اتمی ۵۷ تا ۶۳) می‌باشند که با لانتانیم شروع و به اروپیم ختم می‌شوند و به زیرگروه^۹ سریم موسومند. عناصر سنگین از گادولینیم

7 - Light Rare Earth Element ,LREE
8 - Heavy Rare Earth Element ,HREE
9 -Subgroup

(با عدد اتمی ۶۴) تا لوتتیم (با عدد اتمی ۷۱) ادامه دارند، بعلاوه اسکاندیم و ایتیریم نیز در این گروه قرار دارند. با وجود پایین بودن وزن اتمی اسکاندیم و ایتیریم، خصوصیات این عناصر به عناصر نادر سنگین نزدیکتر است به همین دلیل جزو گروه عناصر نادر سنگین طبقه بندی می‌شوند. عناصر نادر سبک نسبت به عناصر نادر سنگین بیشتر در طبیعت وجود دارند (Jorjani and Bagherieh, 2007).

جدول (۱-۲) مشخصات عناصر نادر (یعقوب پور، ۱۳۸۵)

عنصر	علامت اختصاری	عدد اتمی	جرم اتمی گرم بر مول	دانسیته گرم بر سانتیمتر مکعب	دمای ذوب سانتیگراد	دمای جوش سانتیگراد
اسکاندیم (Scandium)	Sc	۲۱	۴۴/۹۵۵۹۱	۲/۹۹	۱۵۴۱	۲۸۳۱
ایتیریم (Yttrium)	Y	۳۹	۸۸/۹۰۵۹	۴/۴۷۲	۱۵۲۲	۳۳۴۵
لانتانیم (Lanthannm)	La	۵۷	۱۳۸/۹۰۵۵	۶/۷	۹۲۰	۳۴۲۰
سریم (Cerium)	Ce	۵۸	۱۴۰/۱۲	۶/۷۸	۷۹۵	۳۴۴۳
پراسئودیمیم (Praseodymium)	Pr	۵۹	۱۴۰/۹۰۷۷	۶/۷۷	۹۳۵	۳۱۳۰
نئودیمیم (Neodymium)	Nd	۶۰	۱۴۴/۲۴	۶/۸	۱۰۲۱	۳۰۷۴
پرومتیم (Promethium)	Pm	۶۱	۱۴۵	۷/۲۶۴	۱۰۴۲	۳۰۰۰
ساماریم (Samarium)	Sm	۶۲	۱۵۰/۴	۷/۳۵۳	۱۰۷۴	۱۷۹۴
اروپیم (Europium)	Eu	۶۳	۱۵۱/۹۶	۵/۲۴۴	۸۲۲	۱۵۲۹
گادولینیم (Gadolinium)	Gd	۶۴	۱۵۱/۹۶	۷/۹۰۱	۱۳۱۳	۳۲۸۳
تربیوم (Terbium)	Tb	۶۵	۱۵۸/۹۲۵۴	۸/۲۱۹	۱۳۵۶	۳۲۳۰
دیسپروسیم (Dysprosium)	Dy	۶۶	۱۶۲/۵۰	۸/۵۵۱	۱۴۳۱	۲۵۶۷
هولمیم (Holmium)	Ho	۶۷	۱۶۴/۹۳۰۴	۸/۷۹۵	۱۴۷۴	۲۸۰۰
اربیوم (Erbium)	Er	۶۸	۱۶۷/۲۶	۹/۶۶۰	۱۵۲۲	۲۸۶۳
تولیم (Thulium)	Tm	۶۹	۱۶۸/۹۳۴۲	۹/۳۲۱	۱۵۴۵	۱۹۵۰
ایتیریم (Ytterbium)	Yb	۷۰	۱۷۳/۰۴	۶/۵۷۰	۸۱۹	۱۱۹۶
لوتتیم (Lutetium)	Lu	۷۱	۱۷۴/۹۷	۹/۸۴	۱۶۶۳	۳۴۰۲

اختلاف کم بین شعاع یونی گروه عناصر نادر سبک و سنگین، بر ساختارهای کریستالی و یا عدد کئوردینانس (اتم، مولکول یا یون‌های اطراف اتم مرکزی) آن‌ها تأثیر گذار است. به خاطر شعاع یونی بزرگ و حالت اکسید ۳ ظرفیتی، یون‌های عناصر نادر در کانی‌ها بوسیله یون‌هایی مانند اکسیژن،

فلوئور و هیدروکسید، اعداد کئوردینانس بزرگی بین ۶ تا ۱۰ دارند. جدول (۲-۳) فراوانی نسبی و اعداد کئوردینانس گروه عناصر نادر سبک و سنگین را برای هر کلاس کانی نشان می‌دهد.

جدول (۲-۳) تقسیم بندی عناصر نادر خاکی (یعقوب پور، ۱۳۸۵)

نام زیرگروه	سری عناصر	علامت اختصاری	واژه کلی
سریم	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu	LREE	عناصر نادر سبک
ایتریم	Tb, Dy, Ho, Y, Sc, Tm, Yb, Er, Gd	HREE	عناصر نادر سنگین

بدیهی است که غالب گروه عناصر نادر سبک و سنگین تمایل دارند به ترتیب محل‌هایی با کئوردینانس ۸ تا ۱۰ و ۶ تا ۸ را اشغال کنند. بر اساس کلاس کانی‌ها می‌توان نتیجه گرفت که گروه عناصر نادر سبک در کربنات‌ها و فسفات‌ها و گروه عناصر سنگین در اکسیدهای مانند تیتانات‌ها و تانتالات‌ها فراوان هستند و سیلیکات‌ها شامل هر دو گروه از عناصر نادر سبک و سنگین می‌باشند، به هر حال استخراج عناصر نادر از کانی‌های آن به خاطر پیوندهای شیمیایی قوی، نیازمند صرف انرژی و هزینه زیاد است (Kanazawa, 2006).

جدول (۳-۲) عدد کئوردینانس و فراوانی گروه عناصر نادر سبک و سنگین (Kanazawa, 2006)

Coordination number Mineral class	11	10	9	8	7	6
			○:LREE			
				●:HREE		
Carbonates	○	○	○	○		
Silicates		○	○	○	○	○
Phosphates			○	○		
Titanates				○		○
Fluorides			○			

۲-۲- موارد کاربرد عناصر نادر

عناصر نادر به طور عموم نرم، چکش‌خوار، واکنش‌پذیر و هادی هستند و به خاطر خواص اپتیکی، مغناطیسی، الکتریکی، کاتالیستی، شیمیایی، متالورژیکی و هسته‌ای این عناصر در

تکنولوژی‌های جدید دارای کاربردهای بسیار و متنوع می‌باشند. به علت کاربرد روز افزون این عناصر در صنایع مختلف، تقاضای جهانی برای این عناصر افزایش یافته که این امر موجب افزایش قیمت این عناصر در سال های اخیر گردید. از دیگر موارد کاربرد این گروه از فلزات می‌توان در ساخت سنگ آتش‌زنه فندک‌ها، تابنده‌ها (لامپ های فلورسنت)، صفحه نمایش (LCD)، لوح فشرده (CD)، آئینرهای دائمی، باتری‌های خانگی و باتری‌های قابل شارژ تلفن همراه، سوپر هادی دمای بالا، سوپر آلیاژهای مورد استفاده در صنعت هوا و فضا، مخازن حمل و ذخیره گاز هیدروژن و غیره می‌توان اشاره کرد (Haxel et al., 2002 ; Jorjani et al., 2007; jia and Tong, 2009).

۲-۳- طبقه بندی کانی‌های مهم عناصر نادر

میاواکی و ناکایی^{۱۰} کانی‌هایی که در فرمول شیمیایی آنها مقدار قابل توجهی عناصر نادر وجود داشته باشند را به عنوان کانی‌های عناصر نادر نام‌گذاری کردند (Kanazawa and Kamitani, 2006 ; Jorjani et al., 2007). حدود ۲۰۰ کانی از عناصر نادر بصورت هالیدها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سیلیکات‌ها و غیره وجود دارند که در بین آنها بستنزیت^{۱۱} ((Ce,La)(CO₃)F)، مونازیت ((Ce,La)PO₄)، زنوتیم (YPO₄) سه کانی اقتصادی می‌باشند که حاوی مقدار قابل توجهی از عناصر نادر است. از دیگر منابع اقتصادی عناصر نادر می‌توان به رس‌های حاوی عناصر نادر، آپاتیت، آلانیت، زیرکن، اگزینیت^{۱۲} و لوپاریت اشاره کرد (Kanazawa and Kamitani, 2006 ; Jorjani et al., 2007). کانی‌های عناصر نادر، دارای تنوع زیادی هستند و تنها کانی‌هایی مانند بستنزیت^{۱۳}، مونازیت^{۱۴} و زنوتیم^{۱۵} قابلیت استخراج را دارند. ذخایر بستنزیت در چین و آمریکا بزرگترین درصد از منابع عناصر نادر دنیا را تشکیل می‌دهد. ذخایر مونازیت در استرالیا، برزیل، چین، هند، مالزی، جنوب آفریقا،

10 -Miyawaki and Nakai

11 -Bastansite

12 -Euxenite

13 -Bastnesite

14 Monazite

15 -Xenotime

سريلانكا، تایلند و آمریکا دومین بخش بزرگ از عناصر نادر را تشکیل می‌دهد. کانی‌های آپاتیت، لوپاریت، فسفات و زنونیم و غیره، ذخایر باقی مانده از عناصر نادر را تشکیل می‌دهند (Wang, 2009 ; Liu, 2008).

۲-۴- ذخایر و کشورهای تولید کننده عناصر نادر

معادن عناصر نادر در جنوب آفریقا، هند و برزیل در دهه ۱۹۵۰ مورد بهره برداری قرار گرفته‌اند، اما از دهه ۱۹۶۰ تا دهه ۱۹۸۰، بزرگترین تولید کننده جهان، یک معدن در کوه پاس^{۱۶} کالیفرنیا بود. در دهه ۱۹۹۰ چین تولید عناصر نادر را به طور فزاینده‌ای افزایش داد و عناصر نادر با قیمت پایین‌تری را صادر کرد، به همین دلیل دیگر تولیدکنندگان از نظر تجاری قادر به رقابت با کشور چین در زمینه تولید و صادرات عناصر نادر نشدند و فعالیت دیگر معادن دنیا متوقف گردید. کشور چین در حال حاضر بزرگترین تولید کننده عناصر نادر به حساب می‌آید و بیشتر از ۹۵ درصد از کل عناصر مورد نیاز دنیا، از معادن موجود در مغولستان چین^{۱۷} تامین می‌شود (Xie et al., 2014 ; Chen, 2010). ذخایر و تولید عناصر نادر معادن دنیا در جدول (۲-۴) آمده است.

۲-۵- وضعیت عناصر نادر در کشور

به علت عدم تولید عناصر نادر، ایران یکی از کشورهای وارد کننده عناصر نادر است. این وضعیت در حالی است که علی‌رغم انجام کارهای اکتشافی محدود، وجود ذخایر متعدد در ایران برای این عناصر به اثبات رسیده است. مهمترین این ذخایر در ناحیه ایران مرکزی و معدن فسفات اسفوردی قرار دارد. از محصولات جنبی کارخانه کانه‌آرایی سنگ آهن چادرملو کنسانتره آپاتیت است که غنی از عناصر نادر است. بار ورودی کارخانه کانه‌آرایی چادرملو شامل کانی‌هایی مانند مگنتیت، هماتیت،

16 -Mountain pass

17 - Inner Mongolia

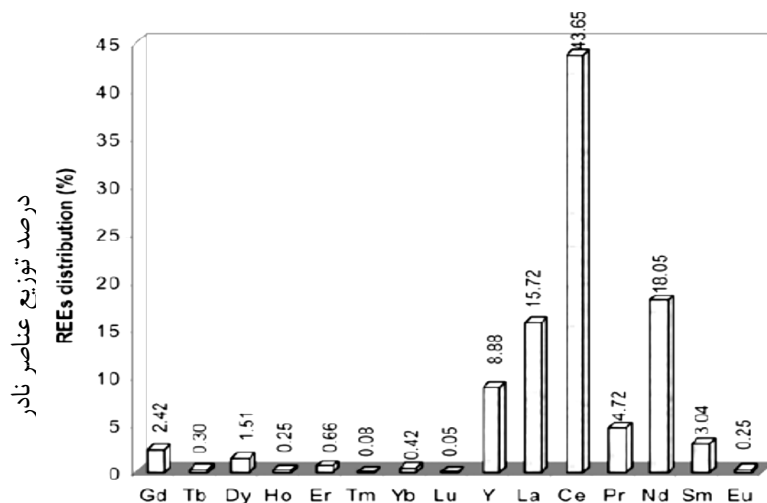
مارتیت، کوارتز، آپاتیت، ژیپس، بیوتیت و ان‌هیدریت است، کانی‌های آهن (هماتیت و مگنتیت) جزو کانی‌های اصلی کنسانتره هستند و کانی آپاتیت جزو محصول جنبی آن است. فازهای موجود در کنسانتره آپاتیت بر طبق آنالیز XRD شامل فلوئوروآپاتیت، انکریت و کلسیت است، به طوری که کانی غالب در آن فلوئوروآپاتیت است. عیار کل اکسیدهای عناصر نادر کنسانتره آپاتیت چادرملو حدود ۰/۹ درصد است (Jorjani et al., 2007, 2008, 2011). درصد توزیع عناصر نادر کنسانتره آپاتیت چادرملو در شکل (۲-۲) آمده است (Jorjani et al., 2011).

جدول (۴-۲) ذخایر و تولید عناصر معادن دنیا (Xie et al., 2014)

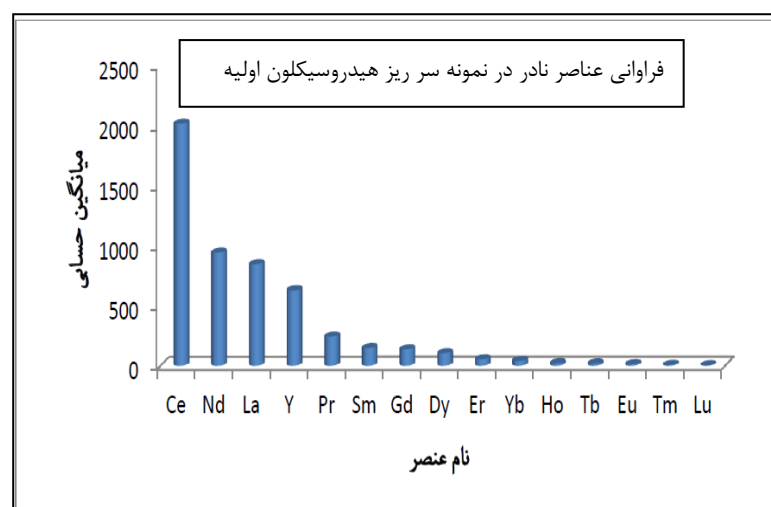
کشورهای تولید کننده	تولید معادن (تن)		ذخایر (تن)
	۲۰۰۹	۲۰۱۰	
آمریکا	-	-	۱۳۰۰۰۰۰
استرالیا	-	-	۱۶۰۰۰۰۰
برزیل	۵۵۰	۵۵۰	۴۸۰۰۰
چین	۱۲۹۰۰۰	۱۳۰۰۰۰	۵۵۰۰۰۰۰۰
کشورهای مشترک منافع			۱۹۰۰۰۰۰۰
هند	۲۷۰۰	۲۷۰۰	۳۱۰۰۰۰۰
مالزی	۳۵۰	۳۵۰	۳۰۰۰۰
دیگر کشورها	-	-	۲۲۰۰۰۰۰۰
کل دنیا	۱۳۲۶۰۰	۱۳۳۶۰۰	۱۱۳۷۷۸۰۰۰

کانسار آپاتیت اسفوردی تنها ذخیره فسفات آذرین شناخته شده در ایران می باشد که حاوی عناصر نادر است و مقدار عناصر نادر در فلوئورو آپاتیت، مونازیت و آلانیت حدود ۲ درصد است. عناصر نادر سبک بیشترین درصد را نسبت به عناصر نادر سنگین دارا می‌باشند و کم بودن عیار عناصر نادر سنگین، به دلیل کم بودن دو کانی مونازیت و آلانیت است. نمودار فراوانی عناصر نادر در بار ورودی فلوئوراسیون (سر ریز هیدروسیکلون) و کنسانتره آپاتیت اسفوردی در شکل (۲-۳) و (۲-۴) آورده شده است (هراتی نیک، ۱۳۹۰).

مطالعات کانی شناسی انجام گرفته بر روی کانسار آپاتیت اسفوردی نشان می‌دهد که عناصر نادر موجود در آپاتیت می‌توانند هم در خود کانی آپاتیت و هم به صورت ادخال موناژیته در شبکه کانی آپاتیت وجود داشته باشند. میانگین عیار عناصر نادر سبک و سنگین در کنسانتره‌های آپاتیت چادر ملو و آپاتیت اسفوردی بر حسب ppm برای مقایسه در جدول (۵-۲) آمده است. در جدول (۶-۲) و شکل (۵-۲) مقدار کل عناصر نادر چند کانسار مهم ایران و معدن کایرونای سوئد بر حسب ppm آورده شده است.

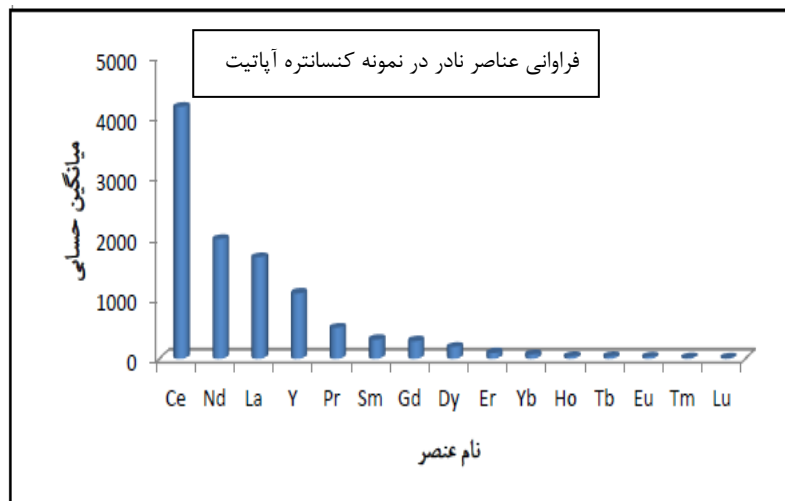


شکل (۲-۲) درصد توزیع عناصر مختلف نادر در کنسانتره آپاتیت چادرملو (Jorjani et al., 2011).



شکل (۳-۲) مقدار عناصر نادر موجود در بار ورودی کارخانه فلوتاسیون اسفوردی بر حسب ppm (هراتی نیک، ۱۳۹۰).

با توجه به اینکه حداقل عیار اقتصادی در مورد استخراج کلی عناصر نادر ppm ۵۰۰ است با مقایسه عیار این کانسارها با معدن کایرونا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که این کانسارها از لحاظ عناصر نادر، با ارزش هستند و به عنوان یک سرمایه معدنی، باید مورد توجه بیشتری قرار گیرند (طرح تحقیقاتی تولید فسفر زرد، ۱۳۸۱).



شکل (۲-۴) مقدار عناصر نادر موجود در کنسانتره آپاتیت اسفوردی بر حسب ppm (هراتی نیک، ۱۳۹۰).

جدول (۲-۵) میانگین عیار عناصر نادر در کنسانتره آپاتیت چادرملو و آپاتیت اسفوردی بر حسب ppm

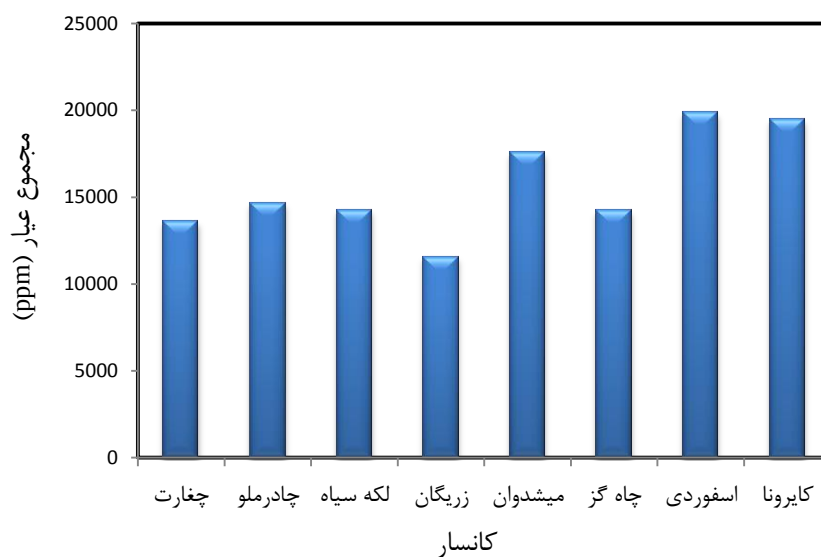
(گزارش اکتشاف مقدماتی اسفوردی، ۱۳۸۲).

عیار ppm		عناصر نادر سنگین	عیار ppm		عناصر نادر سبک
اسفوردی	چادرملو		اسفوردی	چادرملو	
۵۲۲	-	Gd	۴۱۷۰	۱۵۱۴	La
-	۲۸/۹	Tb	۹۴۷۰	۴۲۰۴	Ce
۲۵۵	۱۴۵	Dy	۹۳۴	۴۵۵	Pr
-	۲۴/۲	Ho	۳۵۸۵	۱۷۳۸	Nd
۱۵۵	۶۳/۲	Er	۶۸۵	۲۹۳	Sm
-	۷/۷۶	Tm	-	۲۴/۵	Eu
۱۰۰	۴۰/۹	Yb			
۸	۴/۹۴	Lu			
-	۸۵۵	Y			

جدول (۶-۲) عیار مجموع عناصر نادر خاکی در چند کانسار مهم ایران و کایروناى سوئد برحسب ppm

(طرح تحقیقاتی تولید فسفر زرد، ۱۳۸۱).

عیار کل عناصر نادر ppm	نام کانسار
۱۳۵۹۲	چغارت
۱۴۶۴۹	چادرملو
۱۴۲۷۱	لکه سیاه
۱۱۵۵۴	زریگان
۱۷۵۸۱	میشدوان
۱۴۲۳۰	چاه گز
۱۹۸۸۴	اسفوردی
۱۹۴۷۶	کایرونا



شکل (۵-۲) نمودار ستونی عیار عناصر نادر در تعدادی از مهم ترین کانسارهای ایران و کایرونا.

۶-۲- فرآیندهای اولیه استخراج عناصر نادر

همانطوری که قبلاً اشاره گردید کانی‌های مونازیت، بستنزیت و زنوتیم از کانی‌های اصلی عناصر نادر بوده و دارای ارزش اقتصادی هستند. ترکیبات اکسیدهای رایج عناصر نادر در این کانی‌ها در جدول (۷-۲) آمده است. روش‌های فراآوری متنوعی برای بازیابی عناصر نادر وجود دارند. بعد از

استخراج و خردایش، کانه بوسیله فلوتاسیون، روش جدایش مغناطیسی یا روش‌های ثقلی فراوری می‌شود تا کنسانتره عناصر نادر بدست آید. سپس برای بازیابی ترکیبات عناصر نادر، کنسانتره بدست آمده تحت فرآیند لیچینگ با اسید کلریدریک، نیتریک یا سولفوریک قرار می‌گیرد (Gupta and Krishnamurthy, 2005 ; Xie et al., 2014).

۷-۲- فرآیندهای جدایش عناصر نادر

فرآیندهای متعددی برای بازیابی و جدایش عناصر نادر از محلول باردار، مانند روش‌های کریستالیزاسیون مرحله‌ای^{۱۸}، ترسیب مرحله‌ای^{۱۹}، تعویض یونی و اکسیداسیون و احیای انتخابی و استخراج با حلال آلی وجود دارند که به علت سادگی و عدم محدودیت بر روی غلظت یون‌های محلول، بیشترین بازیابی و جدایش عناصر نادر با استفاده از روش استخراج با حلال آلی انجام می‌گیرد و با استریپینگ، عناصر نادر موجود در فاز آلی به فاز آبی منتقل می‌شوند و با افزودن اسید اگزالیک یون‌های عناصر نادر موجود در فاز آبی به صورت نمک‌های اگزالات رسوب داده می‌شوند و در نهایت برای بدست آوردن مخلوط اکسیدهای عناصر نادر، نمک‌های اگزالات عناصر نادر در کوره کسینه می‌شوند (Gupta and Krishnamurthy, 2005 ; jorjani and shahbazi, 2012).

۸-۲- مشخصات فیزیکی و شیمیایی کانی‌های حاوی عناصر نادر

آپاتیت (فسفات تری کلسیک کلردار یا فلوئور دار) فسفات آهکی موجود در سنگ‌های آذرین است که به رنگ سفید مایل به زرد، قهوه ای، سبز و گاهی سیاه دیده می‌شود. سیستم تبلور آپاتیت هگزاگونال است. این کانی دارای سختی ۵ و بوسیله چاقو خط بر می‌دارد. وزن مخصوص ۳/۱۵ تا ۳/۲۰ و گاهی تا ۳/۲۲، دارای جلای شیشه‌ای و نیمه صمغی و شفاف تا اپک است. شکل (۲-۶) تصویر

18 - Fractional crystallization

19 - Fractional precipitation

کانی آپاتیت است. آپاتیت از عمومی‌ترین کانی‌های حاوی عناصر نادر دارای فرمول عمومی $(Ca_{10}(PO_4)_6X_2)$ است که در آن X می‌تواند یک یون فلور، یون کلر و یا یک گروه هیدروکسیل باشد (Kanazawa and Kamitani, 2006 ; jorlani and shahbazi, 2012).

جدول (۲-۷) درصد اکسید عناصر نادر موجود در کانی‌های اصلی (Xie et al., 2014)

اکسید	بستنزیت (کالیفرنیا)	مونازیت (استرالیا)	زنوتیم (مالزی)
Y ₂ O ₃	۰/۱	۲/۱	۲۰/۸
La ₂ O ₃	۳۲/۰	۲۳/۰	۰/۵
CeO ₂	۴۹/۰	۴۵/۵	۵/۰
Pr ₆ O ₁₁	۴/۴	۵/۰	۰/۷
Nd ₂ O ₃	۱۳/۵	۱۸/۰	۲/۲
Sm ₂ O ₃	۰/۵	۳/۵	۱/۹
Eu ₂ O ₃	۰/۱	۰/۱	۰/۲
Gd ₂ O ₃	۰/۳	۱/۸	۴/۰
Tb ₂ O ₃	-	-	۱/۰
Dy ₂ O ₃	-	-	۸/۷
Ho ₂ O ₃	-	-	۲/۱
Er ₂ O ₃	-	-	۵/۴
Tm ₂ O ₃	-	-	۰/۹
Yb ₂ O ₃	-	-	۶/۲
Lu ₂ O ₃	-	-	۰/۴
جمع کل	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

کلسیم غالباً بوسیله سدیم، استرانسیم، منگنز و عناصر نادر می‌تواند جایگزین شود. سیلیسیم متداول‌ترین جایگزین برای فسفر است که با یون‌های ۳ بار مثبت عناصر نادری که جایگزین کلسیم شده است پیوند می‌دهد (Li et al., 2006 ; jorlani and shahbazi, 2012). آپاتیتهای حاوی ۰/۱ تا ۰/۸ درصد عناصر نادر باشد، از منابع اصلی برای تهیه اسید فسفریک و کودهای فسفاته است. سنگ فسفات که برای تولید کود شیمیایی و اسید فسفریک به کار می‌رود معمولاً حاوی مقادیری از عناصر نادر است که می‌تواند به عنوان منبع دوم برای تولید عناصر نادر به حساب آید. سنگ‌های فسفاته

معمولاً می‌توانند بین ۵۰ ppm تا ۳۰۰ ppm، اورانیم و کمتر از ۱۰۰ ppm، عناصر نادر در خود داشته باشند (Cioroianu et al., 2001 ; Radhika et al., 2011).

کانی موناژیت با فرمول شیمیایی $(\text{Ce, La, Nd, Th}) \text{PO}_4$ یا $(\text{REE}) \text{PO}_4$ به رنگ زرد تا قهوه ای مایل به قرمز، سختی ۵ تا ۵/۵ و وزن مخصوص ۴/۶ تا ۵/۴، دارای جلای صمغی، رزینی تا چرب و شفاف تا نیمه شفاف می‌باشد. سیستم تبلور آن مونوکلینیک و در مقاطع میکروسکوپی در نور طبیعی بی‌رنگ است. موناژیت، به خاطر داشتن توریم و اورانیم پرتوزا است و نمونه‌های بزرگ آن از زیرکن به واسطه سختی کمتر و فرم بلوری و از تیتانیت به واسطه فرم بلوری و وزن مخصوص بیشتر نیز قابل تشخیص است. شکل (۲-۷) تصویر کانی موناژیت است. این کانی غیر قابل ذوب، محلول در اسید هیدروکلریک (HCl) و در حرارت با اسید سولفوریک غلیظ تجزیه می‌گردد. کانی موناژیت نسبتاً کمیاب و به عنوان یک کانی فرعی، در گرانیت‌ها، گنایس‌ها، آپلیت‌ها، پگماتیت‌ها و بصورت دانه‌های میله‌ای در ماسه‌های حاصل از تخریب سنگ‌های فوق بصورت پلاسرد دیده می‌شود که علامتی از مقاومت زیاد این کانی در مقابل فرسایش است. این کانی یکی از فراوان‌ترین کانی عناصر نادر در طبیعت است (Renata et.al., 2010). موناژیت دومین کانی با اهمیت از نظر عناصر نادر است و از نظر شیمیایی یک منبع مهم لانتانید به حساب می‌آید (Rabie, 2007). این کانی می‌تواند به صورت ادخال‌های کوچک در داخل کانی آپاتیت وجود داشته باشد و به خاطر عدم لیچینگ با اسید نیتریک، باعث کاهش بازیابی مرحله فروشویی (لیچ) گردد، به همین دلیل بازیابی کل مرحله لیچینگ به انحلال کامل این کانی بستگی دارد. موناژیت یک فسفات عناصر نادر است که حاوی توریم و اورانیم به عنوان فلزات همراه می‌باشد، گروه ساختاری آن شامل ارسنات، فسفات و سیلیکات با فرمول عمومی ABO_4 است که در آن A به عناصر نادر، توریم، اورانیم، کلسیم، بیسموت و غیره و B به AS^{+5} ، P^{+5} یا Si^{+4} مرتبط می‌شود (Toledo and Pereira, 2003).



شکل (۷-۲) کانی موناژیت (گزارش اکتشاف مقدماتی اسفوردی، ۱۳۸۲).



شکل (۶-۲) کانی آپاتیت (گزارش اکتشاف مقدماتی اسفوردی، ۱۳۸۲).

کانی بستنزیت با فرمول شیمیایی $(Ce, La)(CO_3)F$ به رنگ زرد تا قهوه‌ای مایل به قرمز با وزن مخصوص ۴/۹-۵/۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب، سختی ۴-۴/۵ در مقیاس موس، جلای شیشه‌ای تا چرب، دارای سیستم تبلور هگزاگونال و شفاف تا نیمه شفاف است. شکل (۸-۲) تصویر کانی بستنزیت است. بستنزیت از اصلی‌ترین و مهمترین منابع عناصر نادر است و کنسانتره‌های این کانی که از روش‌های ثقیلی و جدایش مغناطیسی یا فلوتاسیون بدست می‌آیند، حاوی حدود ۶۰ درصد اکسیدهای عناصر نادر می‌باشند (Abdulkerim et. al., 2003 ; Andrsen, 1987). کانی بستنزیت (معدن باوتویو^{۲۰} چین) حاوی حدود ۵۰ درصد وزنی سریم، ۰/۲ تا ۰/۳ درصد وزنی توریم و ۸ تا ۱۰ درصد وزنی فلور می‌باشد. عناصر نادر سبک مانند لانتانیم، سریم، پاراسئودیمیم^{۲۱}، نئودیمیم و مقادیر کمی از ساماریم، اوروپیم^{۲۲}، گادولینیم به همراه مقادیر خیلی کمی از عناصر نادر سنگین از اجزای اصلی این کانی‌ها است (Zhang et. al., 2008 ; Deqian et. al., 2004).

20 -Baotou
21 -Praseodymium
22 -Europium



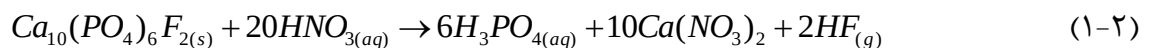
شکل (۸-۲) کانی بستنزیت (گزارش اکتشاف مقدماتی اسفوردی، ۱۳۸۲).

۲-۹- روش‌های انحلال کانی‌های حاوی عناصر نادر

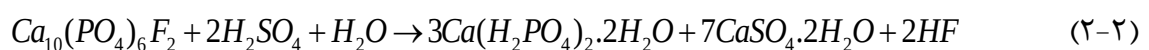
انتخاب هر یک از اسیدهای سولفوریک، نیتریک و کلریدریک به عنوان یک عامل لیچینگ^{۲۳} (فروشویی) به خواص انتخابی در جدایش عناصر نادر، نوع کانی‌های گانگ در کانه و نوع حلال‌های آلی که در مرحله استخراج مورد استفاده قرار می‌گیرند بستگی دارد (Ritcey et.al., 1979 ; Abdulkerim et.al., 2003). اسید کلریدریک برای استخراج عناصر نادر از آپاتیت در مقیاس آزمایشگاهی به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد و کاربرد صنعتی پیدا نکرده است. در فرآیند لیچینگ با اسید سولفوریک، بیشتر عناصر نادر در پسماند جامد (ژیپس) متمرکز می‌شوند و برای بازیابی آن باید از اسید نیتریک استفاده شود. با وجود گرانی اسید نیتریک در مقایسه با اسید سولفوریک، مشکلات مربوط به تولید ژپس، مصرف اسید سولفوریک را محدود می‌کند (Jorjani et al., 2007, 2011). در لیچینگ آپاتیت با اسید نیتریک ۲۰ درصد، تمامی عناصر نادر موجود در آپاتیت (عناصر نادر جایگزین شده در شبکه آپاتیت به جای یون‌های کلسیم) حل می‌شوند و بوسیله استخراج با حلال آلی عناصر نادر موجود در محلول لیچینگ بازیابی می‌گردند (Li et al., 2006 ;

²³ -Leaching

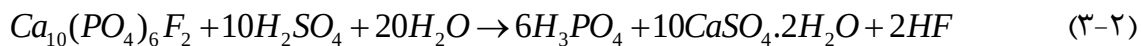
(Jorjani and Shahbazi, 2012). دمای انحلال تأثیری بر روی بازیابی عناصر نادر با اسید نیتریک ندارد، اما دماهای بالاتر، دارای مزایای تبخیر فلور (F) و سولفور (S) است. غلظت بالای یون سولفات (SO_4^{2-}) در محلول باعث تشکیل کریستال‌های ژپس ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) می‌شود که می‌تواند موجب از دست رفتن لانتانیدها (لانتانیدهای ایزومورف با یون کلسیم در ژپس) به هنگام رسوب ژپس گردد. در دمای لیچینگ بیشتر از ۶۰ درجه سانتیگراد بازیابی کامل لانتانیدها بدست می‌آید و بیشتر فلور نیز در این دما به صورت گاز HF تبخیر می‌شود و دیگر نیازی به عملیات فلورزدایی نیست. بیش از ۶۰ درصد گوگرد موجود در دمای لیچینگ بیشتر از ۶۰ درجه سانتیگراد تبخیر شده و غلظت یون سولفات در محلول به کمتر از ۰/۰۰۴ مول می‌رسد. مهمترین واکنش شیمیایی آپاتیت وقتی که با اسید نیتریک لیچینگ می‌شود به صورت فرمول (۱-۲) است (Hongfei and Fuqiang, 2006):



لیچینگ با اسید سولفوریک معمول‌ترین روش برای عمل‌آوری کانسنگ فسفات است و بسته به میزان اسید سولفوریک مصرفی، اسید فسفریک و یا سوپر فسفات تولید می‌گردد. سوپر فسفات مانند فرمول (۲-۲) زمانی تشکیل می‌شود که غلظت اسید سولفوریک مصرف شده در فرآیند کمتر از ۱۵ درصد باشد:



سوپر فسفات معمولی یک مخلوط جامد متشکل از فسفات منو کلسیم و ژپس می باشد که مقدار P_2O_5 آن حدود ۱۸ تا ۲۰ درصد است. محصول بدست آمده معمولاً با آمونیاک ترکیب شده تا ارزش آن به عنوان یک کود شیمیایی افزایش یابد. با افزایش غلظت اسید سولفوریک مصرفی در لیچ، اسید فسفریک تولید می‌شود. این فرآیند در دمای کمتر از ۸۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته و غلظت اسید فسفریک تولید شده به ۶۰ درصد می‌رسد. این واکنش سریع بوده و در چند دقیقه مانند رابطه (۳-۲) کامل می‌گردد:

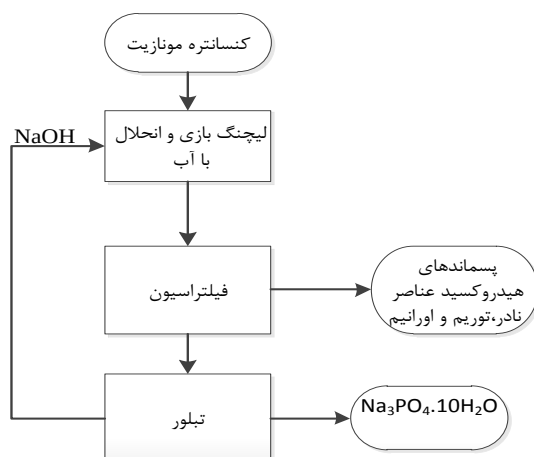


کانی موناژیت با یکی از دو روش زیر حل می‌شود (Renata et al., 2010):

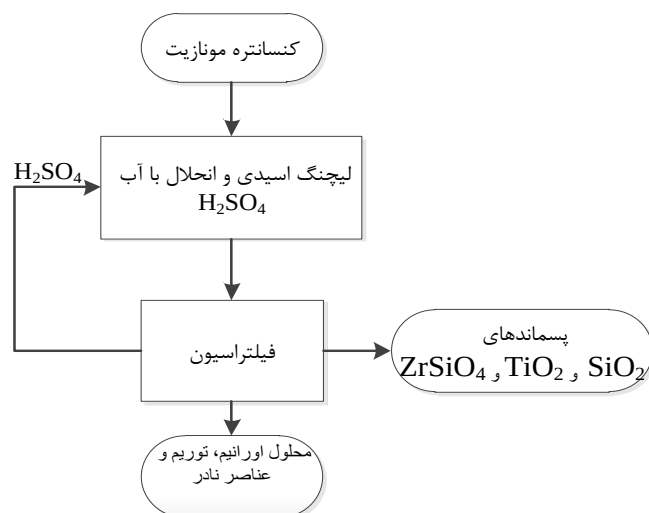
۱- فرآیند بازی که با یک محلول هیدروکسید سدیم انجام می‌گیرد. توریم، اورانیم و عناصر نادر به صورت هیدروکسید در طول فرآیند جدا می‌شوند.

۲- فرآیند اسیدی که با اسید سولفوریک غلیظ انجام می‌گیرد. محلول حاوی عناصر نادر، توریم و اورانیم تولید می‌شود (Deqian et al., 2004).

بازیابی مخلوط عناصر نادر و حذف توریم و اورانیم از موناژیت از طریق روش‌های متنوعی بعد از عملیات لیچینگ با اسید سولفوریک یا هیدروکسید سدیم انجام می‌گیرد (Gupta and Krishnamurthy, 2005). فلوشیت فرآیندهای لیچینگ بازی و اسیدی موناژیت در شکل‌های (۲-۹) و (۲-۱۰) ارائه شده است. انحلال اسیدی در یک راکتور بسته با اسید سولفوریک ۹۳ درصد در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ تا ۴ ساعت و با نسبت اسید به کنسانتره ۱ به ۲ انجام می‌گیرد. اگر نسبت اسید به کنسانتره کمتر از ۱ به ۲ باشد، منجر به واکنش ناقص و نسبت بیشتر آن موجب تداخل با عملیات مرحله بعدی می‌شود.

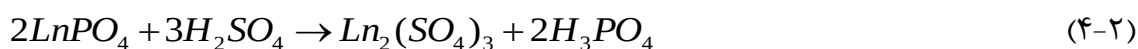


شکل (۲-۹) روش لیچینگ بازی کنسانتره‌های شن موناژیت (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱).



شکل (۱۰-۲) روش لیچینگ کنسانتره شن مونازیت با اسید سولفوریک (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱).

در دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد، واکنش خیلی کند است و اگر بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد باشد، احتمالاً پیروفسفات توریم تشکیل خواهد شد. واکنش انحلال مونازیت در اسید سولفوریک مطابق رابطه واکنش (۴-۲) است (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱):

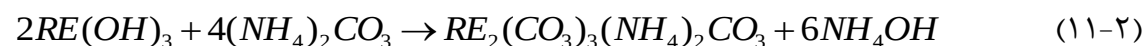
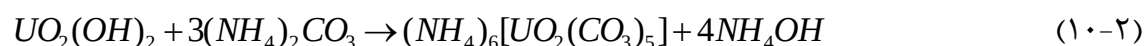
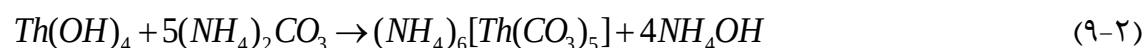
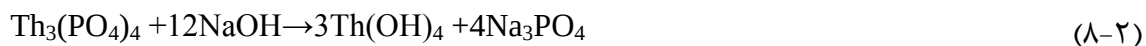


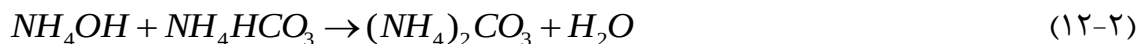
مواد جامد بدست آمده از فرآیند فوق پس از سرد شدن با آب رقیق می‌شود تا مواد نامحلول آن ته نشین و سپس محصول فیلتر می‌شود. محلول صاف و روشن سپس برای جدایش توریم، اورانیم و لانتانیدها مورد فرآوری بیشتر قرار می‌گیرند.

فرآیند بازی با هیدروکسید سدیم با فرآیند اسیدی به این دلیل متفاوت است که در آن فسفات محلول در آب تشکیل می‌شود. در حالی که لانتانیدها، توریم و اورانیم، هیدروکسیدهای نامحلول را تشکیل می‌دهند. واکنش فرآیند بازی طبق رابطه (۵-۲) و (۶-۲) می‌باشد (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱):



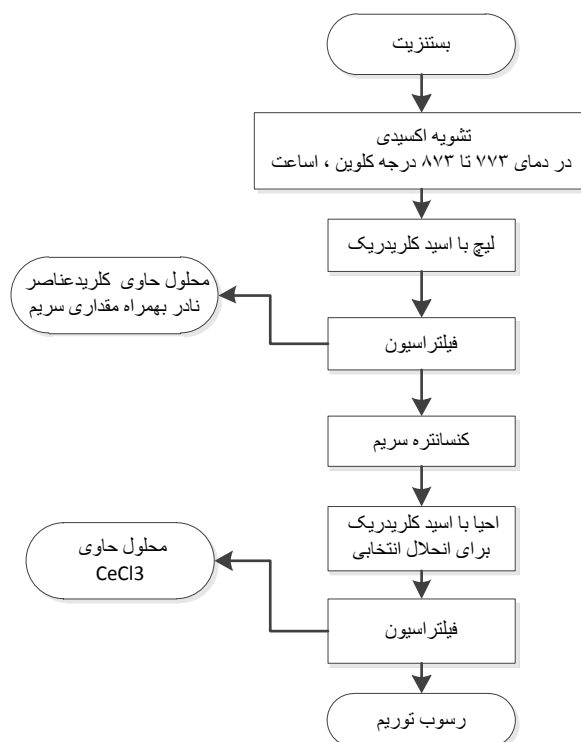
شرایط بهینه انحلال با سود ۴۰ الی ۵۰ درصد در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد با نسبت سود به کنسانتره ۱ به ۲ در مدت ۳ ساعت انجام می‌شود. لیچینگ بازی موناژیت در دمای ۱۵۰ درجه به مدت ۲/۵ ساعت و در دمای ۱۷۵ درجه به مدت ۱ ساعت به طول می‌انجامد. هیدروکسید سدیم باید عاری از کربنات باشد، در غیر این صورت اورانیم به صورت محلول در آب از بین خواهد رفت، زیرا کربنات اورانیم در آب محلول می‌باشد. محصول بدست آمده یک خمیر کلفت و ضخیم است که با آب مخلوط و سپس فیلتر و خشک می‌شود. کیک بدست آمده ترکیبی از هیدروکسیدهای اورانیم، توریم و لانتانیدها است که حاوی کمی فسفات می‌باشد که برای جدایش بیشتر در اسید حل می‌شود. همچنین محلول لیچینگ اولیه بازی حاوی فسفر است که با کاهش دما تا ۶۰ درجه سانتیگراد فسفات سدیم آبدار تشکیل و به صورت بلور خارج می‌گردد. بعد از جدایش محلول حاوی ۴۷/۴ درصد $NaOH$ ، ۰/۵ درصد Na_3PO_4 ، ۱/۵ درصد Na_2SiO_3 است که قابل بازیافت می‌باشند (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱). جدایش توریم و اورانیم از هیدروکسیدهای لانتانیدها (بدست آمده از لیچینگ بازی) بوسیله محلول‌های کربنات و بی‌کربنات آمونیم انجام می‌گیرد. هیدروکسیدهای توریم و اورانیل در محلول کربنات آمونیم به صورت کمپلکس‌های کربنات اورانیل آمونیم و کربنات توریم آمونیم است در صورتی که هیدروکسیدهای لانتانید به مقدار ناچیز در محلول کربنات آمونیم به صورت کربنات دوگانه لانتانید محلول می‌باشد. واکنش‌های شیمیایی لیچینگ کیک هیدروکسید این فرآیند به صورت فرمول‌های (۷-۲) تا (۱۲-۲) می‌باشد.





بوسیله کربنات بازیابی کامل توریم (۹۹/۴) و اورانیوم (۹۴/۷ درصد) و جدایش آنها از لانتانیدها در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ تا ۲ ساعت انجام می‌گیرد. معمولاً از نظر تجاری لیچینگ اسیدی و بازی برای موناژیت مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما لیچینگ بازی موناژیت به خاطر مزایای زیاد آن بیشتر به کار می‌رود. از مهمترین این مزایا می‌توان به حذف فسفر موقع لیچ، تولید محصول جانبی با ارزش مانند فسفات سدیم به عنوان کود شیمیایی و تولید مجدد هیدروکسید سدیم اشاره کرد (Aly et.al., 2002).

بهره برداری از بستنزیت در اوایل دهه ۱۹۸۰ در کشور چین به صورت تشویه اکسیدی (با عبور دادن هوا)، لیچینگ با اسید سولفوریک، جدایش و بازیابی عناصر نادر به صورت یک رسوب نمک دو ظرفیتی آغاز گردید و تا اواخر قرن اخیر این فرآیند به کار می‌رفت (Liangshi et.al., 2012). در حال حاضر در صنعت به طور وسیع فرآیند تشویه اکسیدی، لیچینگ با اسید کلریدریک و استخراج با حلال آلی برای جدایش عناصر نادر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Hongfi et. al., 2006). در این فرآیند با تشویه اکسیدی، کنسانتره عناصر نادر به اکسیدهای عناصر نادر تبدیل می‌شوند و در گام بعدی برای لیچینگ این اکسیدها از اسید کلریدریک استفاده می‌شود. بعد از انحلال و فیلتراسیون، محلول باردار (محلول لیچینگ حاوی عناصر نادر) به قسمت استخراج با حلال آلی برای خالص سازی و جدایش عناصر نادر از همدیگر فرستاده می‌شود. شکل (۲-۱۱) فلوشیت لیچینگ بستنزیت با اسید کلریدریک را نشان می‌دهد. با لیچینگ اسیدی کنسانتره بستنزیت می‌توان عیار اکسیدهای عناصر نادر را به ۸۵ درصد افزایش داد. عملیات تشویه می‌تواند قبل و بعد از عملیات لیچینگ برای جدایش کربنات و یا برای اکسایش سریم به یک ظرفیت شیمیایی بالاتر برای جدایش انتخابی از دیگر عناصر نادر مورد استفاده قرار گیرد (Bergmann et.al., 1984 ; vijyan et.al., 1989; Abdulkerim et.al., 2003).



شکل (۲-۱۱) فلوشیت انحلال بستنزیت با اسید کلریدریک (Liangshi et.al., 2012).

لیچینگ کنسانتره‌های بستنزیت با اسید کلریدریک رقیق یا اسیدهای سولفوریک و نیتریک غلیظ منجر به تولید یک محصولی می‌شود که در آب می‌تواند حل شود. معمولاً بستنزیت در اسید یا باز ($NaOH$ یا Na_2CO_3) تشویه و سپس بوسیله آب یا اسید حل می‌گردد (Deqian et.al., 2004). بر روی نمونه‌های پیش‌فرآوری شده بستنزیت (کنسانتره‌ای با عیار ۶۰ درصد) آزمایش‌های لیچینگ صورت گرفت که بهترین نتایج لیچینگ با ۱۵ مول اسید سولفوریک در دمای ۲۵ درجه، با ۸ مول اسید نیتریک در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و با ۲/۵ مول اسید کلریدریک در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد بوده است (Abdulkerim et.al., 2003). در این آزمایش‌ها مشاهده شد که ترسیب عناصر نادر با اسید اگزالیک از محلول لیچینگ (اسید سولفوریک) به صورت یک رسوب اکسید اگزالات خیلی حالت انتخابی ندارد و علاوه بر کلسیم، باریم نیز (به علت انحلال باریت در مرحله لیچینگ) رسوب می‌کند. بنابراین احتمال دارد تا ۹۷/۸ درصد از کل عناصر نادر موجود در محلول لیچینگ رسوب نکنند، اما عیار ترسیب اکسید عناصر نادر با اگزالات ۳۶/۵ درصد می‌باشد که

در مقایسه با عمل آوری با اسید نیتریک (۵۸/۸ درصد) و اسید هیدروکلریک (۶۴/۵ درصد) دارای درصد عیار کمتری می باشد (Abdulkerim et.al., 2003).

۲-۱۰- استخراج عناصر نادر از محلول های لیچ با حلال های آلی

حلال های آلی مختلفی مانند دی (۲-تیل هگزیل) فسفریک اسید^{۲۴} (D2EHPA)، تری-ان- بوتیل فسفات (TBP) و تری-ان-اکتیل فسفونیک اکسید، مشتقات اسید کربوکسیلیک، آمین ها و کتون ها برای استخراج عناصر نادر از محلول آبی مورد استفاده قرار می گیرند (Jorjani and Shahbazi, 2012). حلال آلی به نام تری بوتیل فسفات (استر ارگانوفسفر) یکی از استخراج کننده های یون های عناصر نادر از محلول نیترا ته است که طبق رابطه (۲-۱۳) می تواند عناصر نادر را استخراج کند (Jorjani and Shahbazi, 2012).

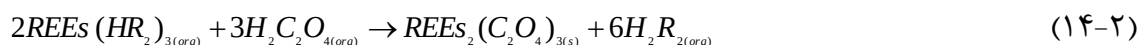


استخراج کننده هایی مانند آمین هایی با وزن مولکولی بالا و اسیدهای نفتیک به طور گسترده برای جدایش و خالص سازی ایتزیم از دیگر عناصر نادر استفاده شدند (Jorjani et. al., 2007; Rabie et. al., 2011). معمولاً حلال های آلی بکار رفته در استخراج عناصر نادر بوسیله اسیدهای معدنی (نوعاً اسید هیدروکلریک یا اسید نیتریک) استریپینگ می شوند در عمل با استریپینگ، یون های عناصر نادر از فاز آلی وارد فاز محلول اسیدی شده و تولید دوباره استخراج کننده نیز انجام می گیرد، با استفاده از اسید اگزالیک می توان عناصر نادر موجود در محلول استریپینگ را به صورت نمک های اگزالات رسوب داد، سپس می توان اگزالات های بدست آمده از فرآیند فوق را در دمای بالا کلسینه کرد تا به صورت اکسیدهای عناصر نادر تبدیل شوند (Jorjani et. al., 2011; Rabie et. al., 2007). در استریپینگ رسوبی^{۲۵} مراحل استریپینگ و ترسیب که از مخلوط کردن فاز آلی حاوی عناصر نادر با یک محلول

24 - di(2-ethylhexyl)phosphoric acid

25 -Precipitation stripping

آبی به عنوان رسوب دهنده (معمولا اسیدازگزالیک) در یک مرحله انجام می‌گیرد و عناصر نادر از فاز آلی به صورت نمک‌های اگزالات جامد به طور مستقیم از فاز آلی مانند رابطه (۲-۱۴) جدا می‌شوند:



سیانکس^{۲۶} ۹۲۳ برای استخراج عناصر نادر از محلول اسید نیتریک مناسب است و بوسیله این حلال می‌توان عناصر نادر سبک و ایتیریم را از عناصر نادر سنگین جدا نمود. در این فرآیند کانسنگ آپاتیت ابتدا بوسیله اسید نیتریک لیچینگ و موادپسماند جامد با فیلتراسیون جدا می‌شود و با خنک کردن محلول لیچینگ کریستال‌های تتراهیدرات نیترات کلسیم تشکیل و خارج می‌شوند. خنثی سازی با آمونیاک باعث ترسیب عناصر نادر موجود در محلول لیچینگ به صورت فسفات‌های مربوطه می‌گردد. انحلال مجدد رسوب فسفات در محلول اسید نیتریک بعد از تنظیم pH و حذف مواد نامحلول به عنوان بارورودی مدار استخراج با حلال آلی، مهیا می‌گردد. سیانکس ۹۲۳ در اولین مرحله جدایش با حلال آلی برای استخراج تجمعی و جدایش عناصر نادر از یون‌های کلسیم و فسفات مورد استفاده قرار می‌گیرد و پساب این فرآیند برای تولید کودهای شیمیایی فرستاده می‌شود. فاز آلی باردار حاوی اسید نیتریک و عناصر نادر می‌باشد که در گام اول برای جدایش اسید نیتریک موجود در فاز آلی از آب استفاده می‌شود. در گام بعد عناصر نادر با اسید نیتریک استریپینگ می‌شوند و در مرحله دوم، استخراج با حلال آلی TBP به عنوان استخراج کننده و جدا کننده عناصر نادر از یون آمونیم و دیگر ناخالصی‌ها استفاده می‌شود. شستشو و استریپینگ با آب در نهایت منجر به تولید محلول عناصر نادر می‌شود (Smith et. al., 2007 ; Douglas et. al., 2005).

کنسانتره آپاتیت تهیه شده از منطقه غرب مصر با اسید نیتریک ۲۰ درصد (حجمی) در دمای ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد لیچینگ و پالپ برای جدایش مواد نامحلول، فیلتر می‌شود. به خاطر استخراج رقابتی بین اسید نیتریک و عناصر نادر با حلال آلی با افزایش غلظت اسید نیتریک غلظت مفید حلال آلی به خاطر تشکیل پیوند هیدروژنی بین یون هیدروژن و اکسیژن حلال آلی کاهش

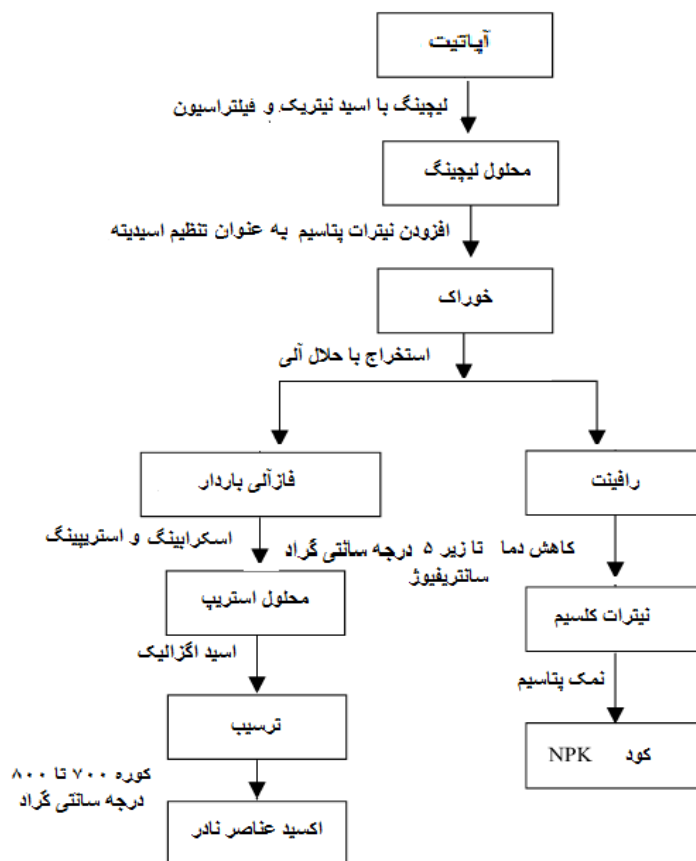
²⁶ -Trialkylphosphine oxides

می‌یابد، به همین دلیل درصد استخراج عناصر نادر بوسیله حلال آلی با کاهش اسیدیته محلول افزایش می‌یابد. با کاهش غلظت اسید به کمتر از ۰/۳ مول بر لیتر باعث تشکیل رسوب می‌شود، به همین دلیل اسیدیته محلول لیچینگ با افزودن NH_3 یا MgO قبل از عملیات استخراج با حلال آلی در ۰/۴ مول بر لیتر تنظیم می‌شود. عناصر نادر موجود در محلول با حلال آلی دی متیل هپتیل میتل فسفونات^{۲۷} ($(CH_3P(O)(OC_8H_{17})_2$ (P350, B)) استخراج می‌گردند فاز آلی ترکیبی از P_{350} و نفت بوده و باید در اسید نیتریک ۱ مول بر لیتر اشباع گردد مکانیزم استخراج عناصر نادر بوسیله حلال آلی (P_{350} استر ارگانوفسفر) از محلول نیترات مانند رابطه (۲-۱۵) می باشد (Thompson , 1980).



شکل (۲-۱۲) فلوشیت استحصال عناصر نادر از آپاتیت غرب مصر را نشان می‌دهد. فاز آلی بدست آمده از عملیات استخراج با ۳ مول بر لیتر از نیترات آمونیم برای حذف ناخالصی‌های جذب شده به همراه عناصر نادر اسکراب می‌گردد. بعد از این فاز آلی با ۰/۰۱ مول بر لیتر از اسید نیتریک برای انتقال یون‌های عناصر نادر از فاز آلی به آبی استریپینگ می‌شود. محلول استریپینگ با محلول ۱۰ درصدی از اسید اگزالیک ($H_2C_2O_4$) مخلوط می‌گردد تا عناصر نادر به صورت نمک‌های اگزالات رسوب داده شوند. در نهایت رسوبات بدست آمده با ۱ درصد محلول اسید اگزالیک شسته شده و برای بدست آوردن اکسیدهای عناصر نادر در کوره ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شوند. بازیابی و خلوص مخلوط اکسید عناصر نادر به ترتیب به بیش از ۹۸ و ۹۵ درصد می‌رسد. فاز آبی باقی مانده (پساب) از مرحله استخراج با حلال آلی غالباً ترکیبی از NH_4NO_3 ، $Ca(NO_3)_2$ و $(NH_4)_3PO_4$ می‌باشد که برای تولید کود می‌توان با خنک کردن و سانتریفیوژ، $Ca(NO_3)_2$ را جدا

کرد و با افزودن نمک پتاسیم به فاز آبی باقیمانده کودهای شیمیایی NPK^{28} بدست آورد (Hongfi et.al., 2006).



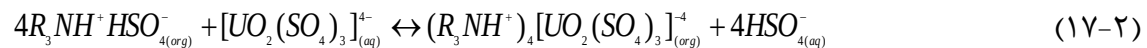
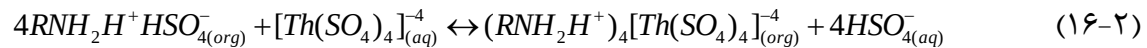
شکل (۲-۱۲) فلوشیت عمومی برای بازیابی لانتانیدها از آپاتیت (Hongfi et.al., 2006).

در فرآیند آمکس^{۲۹} توریم و اورانیوم موجود در محلول لیچینگ موناژیت در طی دو مرحله استخراج با حلال آلی استخراج می‌شوند در این فرآیند توریم در مرحله اول با آمین نوع اول استخراج می‌شود و اورانیوم در مرحله دوم با استفاده از آمین نوع دوم یا سوم استخراج می‌شود. در جدایش توریم و اورانیوم از عناصر نادر، این فرآیند ارتقا داده شد به طوری که توریم و اورانیوم به طور همزمان از محلول اسید سولفوریک با استفاده از آمین نوع اول (Primene JM-T) و آمین نوع سوم (Alamine)

28 -Nitrate,Phosphate and Potassium

29 - Amex process

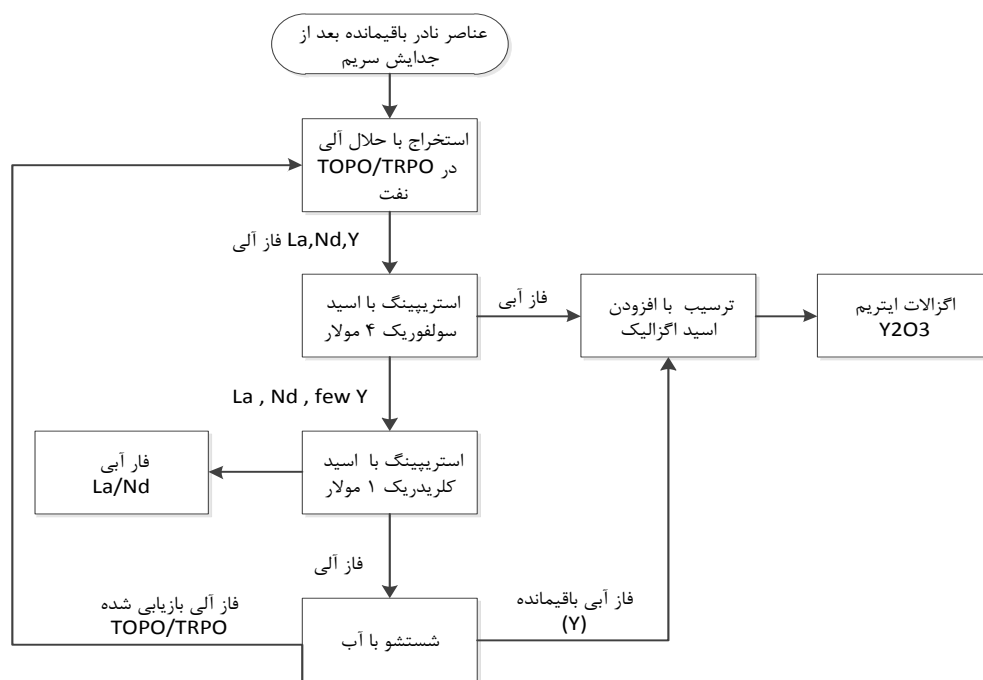
336) می‌توانند استخراج شوند. مکانیزم‌های استخراج توریم و اورانیم بوسیله آمین‌ها توسط اشمیت در سال ۱۹۷۱ به صورت فرمول‌های (۲-۱۶) و (۲-۱۷) پیشنهاد گردید:



بر طبق نظرات آقایان کروس و بروان ضریب استخراج توریم از محلول اسید سولفوریک برای ۰/۱ مول محلول آمین نوع اول حدود ۱۰۰۰ و برای آمین نوع سوم در عمل صفر می‌باشد. استخراج لانتانیم و نئودیمیم کانی موناژیت مصر با استفاده از مخلوط دو استخراج کننده ارگانو فسفر خنثی به نام‌های تری اکتیل فسفین اکسید (TOPO) و تری الکیل فسفین اکسید (TRPO) در نفت مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت فلوشیت فرآوری به صورت شکل (۲-۱۳) ارائه گردید.

محلول لیچینگ به طور عمده حاوی لانتانیم، نئودیمیم و ایتیریم می‌باشد که با مخلوطی از حلال آلی (TRPO-TOPO) به صورت هم افزایی در نفت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مورد جدایش قرار می‌گیرند، فاز آلی با اسید سولفوریک ۴ مولار برای جدایش حداکثر ایتیریم، سپس با اسید کلریدریک ۱ مولار به عنوان عاملی برای بازیابی لانتانیم و نئودیمیم استریپینگ می‌شود. سرانجام فاز آلی با آب شسته می‌شود تا ایتیریم باقی مانده جدا و فاز آلی برای سیکل بعدی استخراج مورد استفاده قرار بگیرد. بازیابی کلی مرحله استریپ برای ایتیریم ۹۴ درصد، لانتانیم ۷۹ درصد و نئودیم ۸۱ درصد می‌باشد. در نهایت ایتیریم از محلول به صورت اگزالات بازیابی و کلسینه می‌شود تا به صورت اکسید در بیاید (El-Nadi et.al., 2012). بعد از تشویه کنسانتره‌های بستنیزیت امکان انحلال سریم با محلول اسید سولفوریک، اسید نیتریک یا اسید هیدروکلریک به علت تشکیل دی اکسید سریم (اکسیداسیون سریم ۳ ظرفیتی به سریم چهار ظرفیتی) وجود ندارد. به هر حال انحلال احیایی سریم در کنسانتره تشویه شده با افزودن ۱ مول تیواوره به ۳ مول محلول اسید سولفوریک به اثبات رسیده است و با انحلال سریم از ۱۲/۲ درصد به ۹۳ درصد باعث افزایش انحلال کلی عناصر نادر از ۴۷/۴ درصد به ۸۹ درصد می‌گردد. اگر چه امکان انحلال ۸۹/۳ درصد و رسوب ۹۷/۸ درصد از کل عناصر نادر در محلول

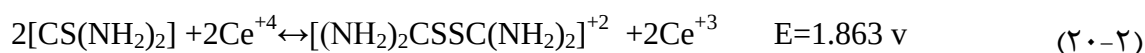
۱۵ مول اسید سولفوریک و مقادیر مشابه ۸۳/۲ درصد انحلال و ۹۹ درصد رسوب در محلول ۲/۵ مول محلول اسید کلریدریک وجود دارد (Abdulkerim et.al., 2003). در آزمایش‌های مربوط به تأثیر تیواوره در انحلال عناصر نادر، مقادیر بازیابی انحلال حدود ۸۹ درصد برای عناصر نادر موجود در کنسانتره تشویه شده بدست آمد که این اثر بیشتر در نمونه‌های تشویه شده به خاطر احیای سریم ۴ ظرفیتی به سریم ۳ ظرفیتی بوسیله تیواوره می باشد و بازیابی ترسیب ۹۳/۶ درصد در محلول ۳ مول اسید سولفوریک حاوی ۱ مول تیواوره بدست آمد.



شکل (۲-۱۳) فلوشیت بازیابی لانتانیم، نئودیم و ایتیریم از کانه مونازیت به روش استخراج با حلال آلی (El-Nadi et.al., 2012).

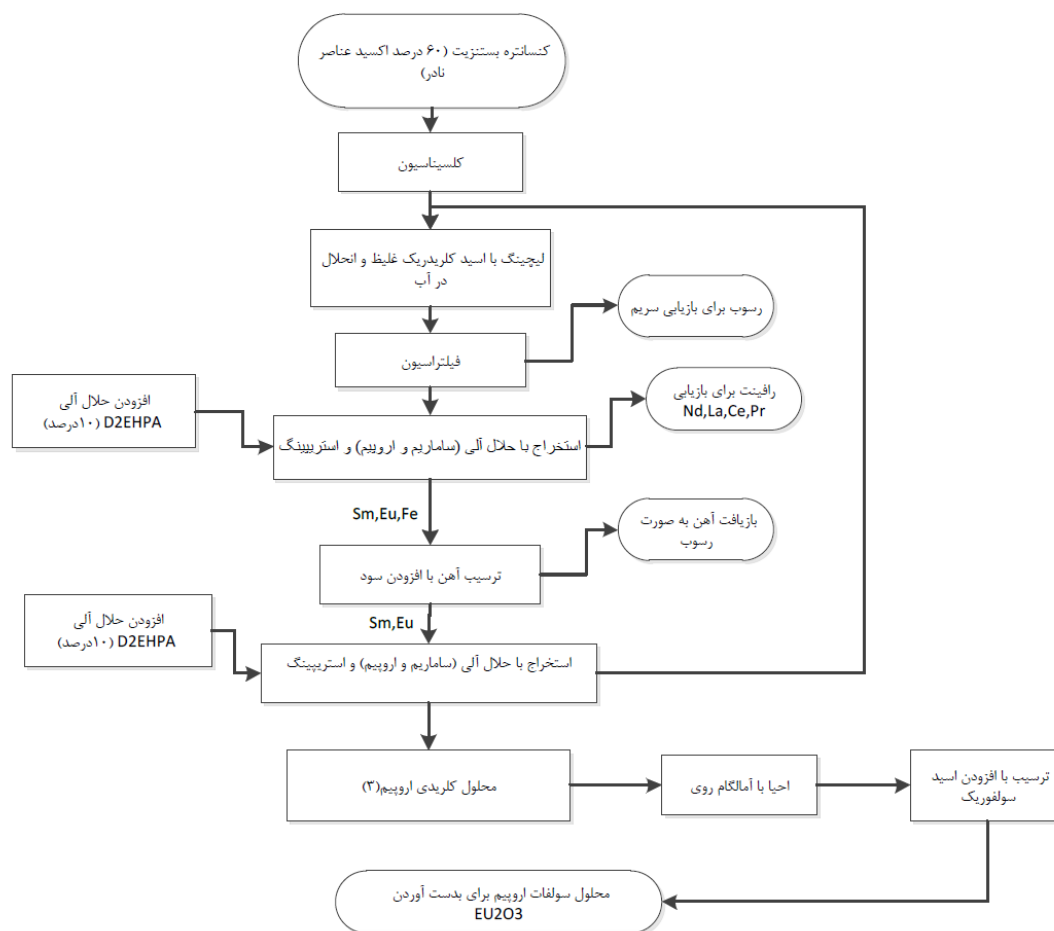
واکنش کلی از نظر ترمودینامیکی به صورت رابطه (۲-۱۸) تا (۲-۱۹) نشان داده می شود (Abdulkerim et.al., 2003):





پتانسیل الکتروستاتیک استاندارد ($E=1.863 \text{ v}$) از مجموع پتانسیل‌های نیم واکنش‌های اکسید و احیا ($E_0=1.443 \text{ v}$) بدست می‌آید به طوری که این عدد هرچه بزرگتر و مثبت‌تر باشد نشان دهنده انجام واکنش با ثابت تعادل بزرگتر است (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱). ترسیب کلی عناصر نادر از محلول لیچینگ با تنظیم pH کمتر از ۱/۵ (برای جلوگیری از تشکیل رسوب هیدروکسید فریک که معمولا pH بین ۲/۵ تا ۳ شروع می‌شود) با افزودن NaOH انجام می‌گیرد و رسوب عناصر نادر به صورت نمک‌های سولفات دوگانه $\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ نامحلول است. حلالیت سولفات‌های دوگانه در آب به خصوص برای لانتانیم، سریم، پراسئودیمیم و نئودیمیم معمولا پایین می‌باشد. وقتی درجه حرارت افزایش می‌یابد، حلالیت کاهش می‌یابد و علاوه بر این، نمک دو ظرفیتی در محلول اشباع سولفات قلیا نیز تقریبا نامحلول است. بازیابی سریم و توریم چهار ظرفیتی موجود در محلول‌های سولفات از عناصر نادر با حلال آلی به نام سیانکس^{۳۰} ۹۲۳ انجام گرفت و به عنوان یک روش عملی برای جدایش سریم و توریم از محلول لیچینگ سولفات به‌سنتزیت استفاده شد (Junmei et.al. , 2004). شکل (۲-۱۴) فلوشیت فرآیند تولید اکسید اروپیم از محلول به‌سنتزیت را نشان می‌دهد. ابتدا کنسانتره حاوی ۶۰ درصد اکسید عناصر نادر، کلسینه شده و سپس با اسید کلریدریک غلیظ لیچ می‌گردد. سپس در آب حل شده و یک محلول کلریدی حاوی (۱۰۰ گرم بر لیتر از اکسید عناصر نادر) تمام عناصر نادر به جز سریم بدست می‌آید در این فرآیند از دو مرحله استخراج با حلال آلی (D2EHPA) استفاده می‌شود. محلول کلریدی ابتدا با ۱۰ درصد حجمی D2EHPA در کروژین تماس داده می‌شود. در تماس فاز آبی با آلی عناصر نادر سنگین با ساماریم به فاز آلی و نئودیمیم با عناصر نادر سبک به رافینت منتقل می‌شوند. فاز آلی باردار (حاوی ۹۸ درصد از اروپیم محلول) با اسید کلریدریک ۴ مولار استریپینگ می‌شود. آهن از فاز آلی جدا شده و در pH برابر با ۳/۵ رسوب می‌کند. پس از فیلتراسیون، محلول شفاف حاوی یون اروپیم برای بار دوم با حلال آلی ۱۰

درصد حجمی D2EHPA در کروژین تماس داده می‌شود. اروپیم و عناصر نادر سنگین وارد فاز آلی شده و عناصر نادر سبک باقی مانده در رافینت به قسمت اول مدار استخراج با حلال آلی انتقال داده می‌شود. اروپیم (به همراه دیگر عناصر نادر) از حلال آلی با ۵ مول اسید کلریدریک استریپینگ می‌شود. محلول استریپ شده به داخل یک ستون آمالگام روی برای احیای اروپیم ۳ ظرفیتی به دو ظرفیتی انتقال داده می‌شود. با افزودن اسید سولفوریک به محلول حاوی اروپیم رسوب سولفات اروپیم تشکیل می‌شود که با کلسینه کردن، محصول خالص از اکسید اروپیم با عیار ۹۹/۹۹ درصد بدست می‌آید (Xie et.al., 2014).



شکل (۲-۱۴) فلوشیت فرآیند تولید اکسید اروپیم از کانی پستنزیت به روش استخراج با حلال آلی (Xie et.al., 2014)

۲-۱۱- استخراج کننده‌ها و رقیق کننده‌ها

اترها و مشتقات آن، الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، اکسیم‌ها^{۳۱}، کوینولین‌ها^{۳۲}، اسیدهای آلی، فنل‌ها، استرها، آمین‌ها و اکسیدهای آمین، سولفیدهای آلی و سولفو اکسیدها و غیره از معروفترین استخراج کننده‌ها می‌باشند که به عنوان حلال‌های آلی به کار می‌روند. استخراج کننده‌ها به ندرت در حالت خالص استفاده می‌شوند و معمولاً با یک سری از حلال‌های آلی مانند کروزین، تتراکلریدکربن، ان-هپتان و غیره رقیق می‌شوند تا خواص فیزیکی آن مانند ویسکوزیته، وزن مخصوص و غیره بهبود یابد. این حلال‌ها که رقیق کننده نام دارند، خنثی هستند و هیچ گونه ظرفیت و توان استخراج یون‌های فلز را از محلول ندارند، اما آن‌ها بر روی رفتار استخراجی حلال به مقدار زیادی اثر می‌گذارند، علت آن واکنش متقابلی است که بین رقیق کننده و استخراج کننده اتفاق می‌افتد. استخراج کننده به همراه رقیق کننده فاز آلی را تشکیل می‌دهند که غالباً به عنوان حلال آلی از آن نام برده می‌شود. یک رقیق کننده، علاوه بر دارا بودن بیشتر خواص یک استخراج کننده باید در آب غیر محلول باشد. بنابراین هیدروکربن‌ها و هیدروکربن‌های جانشینی از معمولترین رقیق کننده‌هایی هستند که در استخراج با حلال آلی به کار می‌روند.

کروزین محصولی از نفت تصفیه شده است که از یک مخلوط کمپلکس از هیدروکربن‌های زنجیری، حلقوی اشباع نشده و الکیل تشکیل شده است. ترکیب واقعی کروزین بسته به روش آماده سازی و این که از کدام نفت خام تولید می‌شود به طور وسیعی تغییر می‌کند، اما به طور کلی هیدروکربن‌های زنجیری C₉ تا C₁₆ موثرترین و مطلوبترین هیدروکربن‌ها هستند (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱).

استخراج کننده ایده‌آل باید دارای خواصی مانند انتخابی عمل کردن، استریپینگ آسان، ارزانی، پایداری در اثر تماس با محلول‌های اسیدی و بازی، جدایشی آسان از فاز آبی، ایمنی لازم به هنگام

31 -Oximes
32 -Quinolines

استفاده و ظرفیت بالای استخراج باشد اما استخراج کننده‌ای که تمام خواص فوق را داشته باشد در عمل وجود ندارد، بنابراین سعی می‌گردد تا حلال‌هایی ساخته شوند که خواص فوق را به طور نسبی دارا باشند.

حلال‌های آلی مختلفی مانند دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید^{۳۳} (D2EHPA)، تری-ان-بوتیل فسفات (TBP) و تری-ان-اکتیل فسفونیک اسید، مشتقات اسید کربوکسیلیک، آمین‌ها و کتون‌ها برای استخراج عناصر نادر از محلول آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استخراج کننده‌هایی مانند آمین‌هایی با وزن مولکولی بالا و اسیدهای نفتنیک به طور گسترده برای جدایش و خالص‌سازی ایتیریم از دیگر عناصر نادر استفاده شدند، معمولاً حلال‌های آلی بکار رفته در استخراج عناصر نادر بوسیله اسیدهای معدنی (نوعاً اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک یا اسید نیتریک) استریپ می‌شوند و در عمل با استریپینگ، یون‌های عناصر نادر از فاز آلی وارد فاز محلول اسیدی شده و تولید دوباره استخراج کننده نیز انجام می‌گیرد (Smith, 2007 ; jorjani and Shahbazi, 2012). استخراج کننده‌های ارگانو فسفر اسیدی، استخراج کننده‌های ارگانو فسفر خنثی، اسیدهای کربوکسیلیک، بتا-دی کتن‌ها، آمین‌ها (نمک‌های آمونیم) و غیره از استخراج کننده‌های عناصر نادر هستند. در میان این استخراج کننده‌ها، ارگانو فسفرهای اسیدی، مانند دی-(۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (HDEHP)، ۲-اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو (۲-اتیل هگزیل) استر (HEH/EHP)، بیس (۲،۴،۴-تری متیل پنتیل) فسفونیک اسید (سیانکس ۲۷۲)، بیس (۲،۴،۴-تری متیل پنتیل) مونو تیو فسفونیک اسید (سیانکس ۳۰۲) و بیس (۲،۴،۴-تری متیل پنتیل) دی تیو فسفونیک اسید (سیانکس ۳۰۱) به طور وسیع برای استخراج عناصر نادر استفاده شده‌اند (jia et al., 2009).

با توجه به شباهت زیاد خواص فیزیکی و شیمیایی گروه عناصر نادر برای بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر از سیستم‌های دوگانه یا ترکیبی استفاده گردید تا با مخلوط دو حلال آلی خواص انتخابی

در جدایش عناصر نادر از همدیگر افزایش یابد به طوری که عناصر نادر با خلوص بیشتر و تعداد مراحل کمتر از همدیگر جدا شوند (Sun X., 2005).

۲-۱۲- مکانیزم استخراج با حلال آلی

در مجموع ۳ گروه اصلی از استخراج کننده‌ها به نام‌های استخراج کننده‌های کاتیونی^{۳۴} (استخراج کننده‌های اسیدی)، استخراج کننده‌های خنثی^{۳۵} و استخراج کننده‌های آنیونی (استخراج کننده‌های بازی^{۳۶}) برای جدایش عناصر نادر استفاده شده است (Xie et al., 2014). وقتی یک فاز آبی حاوی یون‌های فلزی با فاز آلی مخلوط می‌گردد، گونه‌های فلزی با تشکیل کمپلکس‌های فلزی با حلال آلی بین دو فاز توزیع می‌گردند. ساده‌ترین فرمول به صورت رابطه (۲-۲۱) است که در آن M^{n+} نشان دهنده استخراج یک یون فلزی بوسیله یک استخراج کننده اسیدی (HA) است:



لازم به ذکر است که فرآیند فوق شبیه فرآیند تعویض یونی جامد است که در آن حلال آلی (HA) معادل رزین تعویض یونی^{۳۷} است، استخراج با حلال آلی به صورت یک تعویض یونی مایع^{۳۸} در نظر گرفته می‌شود. بنابراین سیستم‌هایی که استخراج کننده‌های اسیدی و کی لیت کننده را به کار می‌برند به سیستم‌های تعویض کاتیونی و آن‌هایی که استخراج کننده‌های بازی مانند آمین‌ها را به کار می‌برند سیستم‌های تعویض آنیونی تقسیم‌بندی می‌شوند (Osman A.N., 2006). فرآیند شیمیایی که در آن یون‌های فلزی یا گونه‌های بی‌بار، با استخراج کننده واکنش داده و تشکیل یک کمپلکس آلی فلزی محلول در فاز آلی می‌دهد، به یکی از طرق زیر رخ می‌دهد:

۱- انتقال زوج یون

34 -Cation exchangers
35 -Neutral extractants
36 -Basic extractants
37- Ion-exchange resin
38 -Liquid ion exchange

در این حالت، ملکول‌های خنثی از نظر الکتریکی با استخراج کننده واکنش نموده و یک ترکیب اضافی تشکیل می‌دهد. اترها، الکل‌ها و استرهای اسید فسفریک خنثی، به خاطر داشتن یک اتم اکسیژن با یک زوج الکترون آزاد از مناسب‌ترین استخراج کننده‌ها برای چنین برهم کنش‌هایی می‌باشند (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱).

۲-تبادل یونی

در این روش فلز به عنوان یک یون ساده از فاز آبی به فاز آلی منتقل می‌شود و در همان زمان، یک یون از استخراج کننده به طور استوکیومتری به فاز آبی منتقل می‌شود.

الف-تبادل کاتیونی:

اجزای استخراج شده یون با بار مثبت است و استخراج کننده یک اسید مانند منو الکیل فسفریک اسید، دی الکیل فسفریک اسید، الکیل پیرو فسفریک اسید، اسیدهای کربوکسیلیک، اسیدهای نفتنیک و غیره می‌باشد (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱). واکنش کلی استخراج عناصر نادر از محلول بوسیله استخراج کننده کاتیونی (فرم اسیدی) به صورت فرمول (۲-۲۲) می‌توان بیان کرد:



با توجه به واکنش فوق بدیهی است که با کاهش اسیدیته محلول (افزایش pH) استخراج عناصر نادر بوسیله استخراج کننده‌های اسیدی افزایش می‌یابد و این در حالی است که فرآیند استریپینگ عکس واکنش فوق بوده و با افزایش اسیدیته محلول (کاهش pH) استریپینگ افزایش می‌یابد (Xie et al., 2014).

دو کلاس مختلف از استخراج کننده‌های کاتیونی به نام‌های اسید کربوکسیلیک (نفتنیک اسید و ورساتیک اسید) و مشتقات آلی اسیدهای فسفردار^{۳۹} (اسیدهای الکیل فسفوریک^{۴۰}، اسیدهای الکیل

39 -Organic derivatives of phosphorous acids or Organophosphorous acids
40 -Alkyl phosphoric acids

فسفونیک^{۴۱}، اسیدهای الکیل فسفونیک^{۴۲} و اسیدهای اریل سولفونیک^{۴۳} برای جدایش عناصر نادر استفاده می‌شوند (Flett, 2005 ; Xie et al., 2014).

ب-تبادل آنیونی:

اجزای استخراج شده یک یون با بار منفی است و استخراج کننده مانند آمین یک باز است. استخراج کننده‌های آنیونی در حضور لیگاندهای آنیونی قوی یون‌های فلزی را به صورت کمپلکس‌های آنیونی استخراج می‌کنند. ال-یمانی و شابنا^{۴۴} در سال ۱۹۸۵ پیشنهاد کردند که استخراج لانتانیدها از محلول‌های سولفات با تری-الکیل متیل آمین (پریمن جی ام تی^{۴۵}) به صورت واکنش‌های (۲۳-۲) و (۲۴-۲) انجام می‌گیرد.



که در واکنش فوق RNH_2 نشان دهنده پریمن جی ام تی در فاز آلی است (Flett, 2005; Xie et al., 2014).

۳-کی لیت شدن

وقتی یک مولکول آلی حاوی عامل‌های اسیدی و بازی با یک یون فلزی ترکیب می‌شوند، اگر در این ترکیب هر دو عامل واکنش نمایند، یک کمپلکس فلزی خنثی از نظر الکتریکی تشکیل می‌شود که در فاز آبی نامحلول است اما در رقیق کننده به راحتی حل می‌شود. از ترکیبات وابسته به این گروه می‌توان، دی کتون‌ها و اکسیم‌ها را نام برد (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱).

41 -Alkyl phosphonic acids

42 -Alkyl phosphinic acids

43 -Alkyl sulphononic acids

44 -El-Yamani and Shabena

45 -primene JMT

۲-۱۳- استخراج با مخلوطی از حلال‌ها^{۴۶}

قدرت استخراجی مخلوطی از حلال‌ها از مجموع قدرت استخراجی تک تک آنها بیشتر است. این پدیده را هم افزایی (سینرجیسم) گویند (Osman.A.N., 2006)، به طوری که این پدیده برای انواعی از حلال‌های مخلوط مشاهده شده است. در بعضی حالات، حلال‌ها قدرت استخراج یک یون فلزی را به تنهایی ندارند در صورتی که مخلوطی از آنها این قدرت را دارا می‌باشند. انواع متعددی از سیستم‌های استخراج با حلال آلی به صورت هم افزا برای استخراج و جدایش عناصر نادر به کار رفته است که شامل موارد مخلوط استخراج کننده‌های اسیدی (اسیدهای ارگانو فسفر یا کربوکسیلیک) مخلوط استخراج کننده‌های خنثی (TBP و TOPO) و مخلوط استخراج کننده‌های اسیدی و خنثی بوده است (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱).

در دهه‌های اخیر از سیستم‌های حلال متنوعی به عنوان استخراج کننده عناصر نادر در سیستم‌های استخراج هم‌افزا (سینرجیسمی) استفاده شده است. استخراج سینرجیسم^{۴۷} که معمولاً از ترکیب دو حلال آلی با نسبت مولی مختلف بدست می‌آید، نه تنها بازیابی استخراج را افزایش می‌دهد، بلکه خواص انتخابی استخراج کننده را نیز بهبود می‌بخشد (Shanshan et al., 2009). همچنین افزودن عامل کمپلکس ساز به فاز آبی فاکتور جدایش را در استخراج با حلال آلی به طور موثر افزایش می‌دهد (Wang et al., 2004). افزودن عامل کمپلکس ساز به فاز آبی برای افزایش دادن فاکتور جدایش عناصر نادر خیلی موثر است بطوری که در سال‌های اخیر از عوامل کمپلکس ساز در فاز آبی برای استخراج با حلال آلی مورد توجه قرار گرفته است. سیستم‌های استخراجی که از عوامل کمپلکس ساز مانند اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) برای جدایش عناصر نادر استفاده کردند، استخراج پذیری و فاکتور جدایش بهتر و بیشتری را نشان دادند (Yin et al., 2013).

46 -Synergistic solvent extraction

47 - Synergistic

در سیستم‌های هم افزا برای انجام محاسبات اثرات هم افزایی (مخلوط دوگانه) بر روی یون‌های فلزی از فاکتور هم افزایی (S) استفاده می‌گردد. بر اساس تئوری استخراج هم افزایی یا سینرجیسمی فاکتور هم افزایی (S) می‌تواند به صورت رابطه (۲-۲۵) محاسبه گردد:

$$S = \frac{D_{\text{mix}}}{D_A + D_B} \quad (2-25)$$

که D_{mix} نشان دهنده نسبت توزیع وقتی که عناصر نادر با مخلوطی از دو حلال آلی استخراج می‌شوند و D_A و D_B نسبت توزیع هر یک از حلال‌ها است که به طور جداگانه مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگر S بزرگتر از ۱ باشد، استخراج هم افزا^{۴۸} و اگر کوچکتر از ۱ باشد، غیر هم افزا^{۴۹} می‌باشد (Tian et al., 2012).

جدول (۲-۸) فاکتور جدایش عناصر نادر در بعضی از سیستم‌های استخراج دوگانه را مورد مقایسه قرار داده است و نشان می‌دهد که با سیستم دوگانه CA12+HQ می‌توان فاکتور جدایش بعضی از عناصر نادر مانند Eu/Dy، Eu/Ho، Eu/Tb و Gd/Dy را افزایش داد (Tian et al., 2012). شایان ذکر است که در سیستم‌های دوگانه بررسی شده توسط دیگر محققین، از عوامل کمپلکس‌ساز مانند اسید لاکتیک و EDTA استفاده نشد تا نقش عوامل کمپلکس‌ساز فوق‌الذکر در این سیستم‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار گیرد.

جدول (۲-۸) فاکتورهای جدایش در سیستم‌های مختلف (Tian et al., 2012)

سیستم‌ها	La/Dy	Eu/Dy	Eu/Ho	Eu/Tb	Eu/Lu	Gd/Dy
CA12+HQ	۹/۴	۸/۶	۴/۳	۳/۸	۳/۰	۳/۴
HPMBP+DEHEHP	۳۴/۷	۰/۸	۰/۷	۰/۹	۰/۵	۱/۱
HPBI+S	۱۶/۲	۲/۳	۳/۰	۱/۳	۱۰/۵	۱/۸
CA12+C301	۰/۸	۱/۴	۰/۴	۰/۵	۱/۷	۱/۱

48 - Synergistic extraction

49 - Antagonistic extraction

۲-۱۴- مروری بر کارهای انجام شده

حلال‌های آلی زیادی وجود دارند که هر کدام در شرایط خاص می‌توانند در زمینه استخراج عناصر نادر مورد استفاده قرار گیرند در دو دهه اخیر توسط محققین شیمی در زمینه استخراج عناصر نادر با سیستم‌های دوگانه تلاش‌هایی صورت گرفت و بیشتر این تحقیقات روی مکانیزم واکنش‌ها، گرمازا یا گرماگیر بودن، آنتروپی و آنتالپی واکنش‌ها بوده است و کمتر به جنبه‌های تأثیر غلظت حلال، نسبت فاز، pH و... پرداخته شد که مهمترین نتایج محققین در زمینه استخراج عناصر نادر با حلال آلی به صورت خلاصه در جدول (۲-۹) آمده است.

جدول (۲-۹) مروری بر کارهای انجام شده در زمینه استخراج عناصر نادر با حلال آلی

افراد و همکاران	سال	نوع سیستم (هم افزا)	نوع اسید	یافته‌ها
Reddy et al.	۱۹۹۹	سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۹۲۳ در گزین	نیتریک	با افزودن سیانکس ۹۲۳ به سیستم سیانکس ۳۰۱ نه تنها بازدهی استخراج بلکه خواص انتخابی بین ایتیریم و لانتانیدهای سنگین‌تر به طور قابل توجهی نسبت به سیستم استخراجی سیانکس ۳۰۱ افزایش می‌دهد.
Wang et al.	۲۰۰۴	CA-100 و عامل‌های کمپکس‌ساز EDTA، HEDTA و DTPA		جدایش ایتیریم از لانتانیدهای سنگین به خوبی با EDTA صورت گرفت. به عبارتی فاکتور جدایش در حضور عوامل کمپلکس ساز افزایش یافت
Sun et al.	۲۰۰۵	CA-12 و سیانکس ۲۷۲ در ان-هپتان	کلریدی	جدایش ایتیریم از عناصر نادر سنگین در سیستم هم افزا بازدهی استخراج و فاکتور جدایش بالاتری را نشان داد.
Sun et al.	۲۰۰۶	سیانکس ۲۷۲ و CA-100	کلریدریک	در سیستم هم افزا ضریب جدایش اسکاندیم (۱۴/۴۱) از دیگر عناصر نادر و ایتیریم از عناصر نادر سبک به طور موثر انجام گرفت. فاکتور جدایش Yb/Y برابر ۵/۱۴ خیلی بزرگتر از سیستم CA-100 به تنهایی (۱/۷۴) بدست آمد.
Sun et al.	۲۰۰۶	CA-100 و EDTA		جدایش ایتیریم از عناصر نادر سنگین به خاطر استفاده از عامل کمپلکس ساز افزایش یافته است.

ادامه جدول (۲-۹) مروری بر کارهای انجام شده در زمینه استخراج عناصر نادر با حلال آلی

افراد و همکاران	سال	نوع سیستم (هم افزا)	نوع اسید	یافته‌ها
Li et al.	۲۰۰۷	CA-12 و TBP در نفت	کلریدریک	ضریب جدایش و استخراج انتخابی ایتیریم از عناصر نادر افزایش یافت و در نهایت به خلوص بالای ۹۹ درصد و بازیابی بالای ۹۵ درصد بدست آمد.
Wu et al.	۲۰۰۷	HQ و P ₅₀₇	استات- کلرید	در سیستم هم افزا قابلیت جدایش La (III) و Pr (III), Nd (III) وجود دارد.
Yonqei et al.	۲۰۰۸	HDEHP و HEH/EHP	سولفوریک	استخراج عناصر نادر مانند لانتانیم، نئودیمیم، ساماریم و گادولینیم
Zhang et al.	۲۰۰۸	سیانکس ۹۲۳ و D2EHPA در ان-هپتان	سولفوریک	جدایش سریم چهار ظرفیتی
Yongqi et al.	۲۰۰۸	HDEHP و HEH/EHP	سولفوریک	ضریب استخراج عناصر نادر در سیستم هم افزا افزایش یافت . La (1.96), Nd(3.52), Sm(5.96), and Gd(5.71)
Xiangxin et al.	۲۰۰۸	HDEHP و HEH/EHP	سولفوریک	بر روی پارامترهای ترمودینامیکی جدایش ساماریم و نئودیمیم در سیستم هم افزا کار کردند
Xinghua et al.	۲۰۰۹	HDEHP و HEH/EHP	سولفوریک	بر روی پارامترهای ترمودینامیکی و مکانیزم جدایش سریم کار کردند.
Tong et al.	۲۰۰۹	CA ₁₀₀ با سیانکس ۳۰۱	کلریدریک	مخلوط دو حلال آلی اثر هم افزایی R برابر با ۲/۱۱ در جدایش لانتانیم نسبت به استفاده از CA ₁₀₀ داشت.
Tong et al.	۲۰۰۹	HPMBP و CA ₁₂ در بنزن	کلریدریک	فاکتور جدایش در سیستم هم افزا برای Lu و Yb مورد افزایش قرار گرفت.
Jia et al.	۲۰۰۹	CA ₁₂ و سیانکس ۳۰۱	کلریدریک	مخلوط حلال آلی تنها اثر هم افزایی بر روی عناصری مانند لانتانیم (La)، سریم (Ce) و پاراستودیمیم (Pr) داشته و بر روی دیگر عناصر نادر هیچ گونه اثر افزایشی و کاهشی ندارد.
Wang et al.	۲۰۱۱	CA ₁₂ و سیانکس ۲۷۲	کلریدی	ضریب جدایش ایتیریم از عناصر نادر سنگین در سیستم استخراج دوگانه از سیستم استخراج CA ₁₂ -TBP بیشتر می-باشد. در نهایت در آزمایشگاه با ۱۵ مرحله استخراج و ۱۰ مرحله اسکرابینگ به اکسید ایتیریم با بازیابی ۹۵ درصد و خلوص ۹۹/۹۴ درصد دست یافتند.
El-Nadi	۲۰۱۲	TOPO و TRPO در نفت	نیتریک	برای استخراج هم افزایی لانتانیم و نئودیمیم از کانی مونازیت
Tian et al.	۲۰۱۲	HQ و CA ₁₂		تأثیر استخراج هم افزایی روی تمام لانتانیدها و ایتیریم به جز پلوتونیم مشاهد گردید و بر روی گونه های استخراج شده سریم، تربیم و لوتتیم مورد بررسی قرار گرفت.

افراد و همکاران	سال	نوع سیستم (هم افزا)	نوع اسید	یافته‌ها
Wang et al.	۲۰۱۲	سیانکس ۲۷۲ و HQ در هپتان	کلریدی	ضریب استخراج هم افزایی ساماریم ۲۳۳ در pH برابر با ۴ بدست آمد.
Liu et al.	۲۰۱۴	سیانکس ۲۷۲ و آلامین ۳۳۶	کلریدی	از این سیستم برای جدایش پارادیمیم و نئودیمیم استفاده شد. فاکتور جدایش نئودیمیم به پارادیمیم به ۱/۲۹ رسید.
Zhang et al.	۲۰۱۴	+HEHEHP D2EHPA با اسید لاکتیک و اسید سیتریک	کلریدی	از این سیستم برای جدایش سریم و لانتانیم استفاده شد. فاکتور جدایش سریم به لانتانیم به ۸۱/۸۸ رسید.

۲-۱۲- خلاصه و نتیجه‌گیری از مروری بر کارهای انجام شده

در دهه اخیر برای جدایش عناصر نادر از سیستم‌های دوگانه و جز در موارد اندک از عوامل کمپلکس ساز با سیستم منفرد (با تک حلال) استفاده گردید و با انجام این آزمایش‌ها فاکتور جدایش بعضی از عناصر نادر تا حدی بهبود یافت. با توجه به بررسی‌های انجام شده، تحقیقی مبنی بر استفاده از عوامل کمپلکس ساز در سیستم‌های دوگانه به منظور افزایش فاکتور جدایش مورد بررسی قرار نگرفته است و در اکثر آزمایش‌های (هم افزا) انجام گرفته توسط محققین به بررسی پارامترهای ترمودینامیکی و مکانیزم واکنش‌ها پرداخته شده است به طوری که به بررسی‌های پارامترهای هیدرومتالورژی از قبیل تأثیر pH، دما، غلظت اسید، غلظت حلال آلی، نسبت فاز، نوع رقیق کننده، نوع سیستم هم افزا و عوامل کمپلکس ساز کمتر پرداخته شده است. بنابراین در این تحقیق به منظور بهبود فاکتور جدایش عناصر نادر از اسید لاکتیک و EDTA به عنوان عوامل کمپلکس ساز در سیستم دوگانه استفاده شد تا عملکرد این عوامل کمپلکس ساز در بهبود جدایش تفریقی در سیستم منفرد و دوگانه مورد بررسی قرار گیرد.

فصل ۳

مواد و روش تحقیق

۳-۱-مقدمه

در حال حاضر استخراج با حلال آلی یکی از مهمترین روش‌های جداسازی در هیدرومتالورژی است، این روش قادر است به طور انتخابی یکی از فلزات را از مخلوط فلزات (در یک شرایط مشخص از pH) استخراج کند، همچنین قابلیت خالص سازی یک فلز یا جدایش فلزات مختلف از همدیگر را دارا است (Gupta and Krishnamurthy, 2005). با توجه به فوائد این روش در جدایش و خالص سازی، از روش استخراج با حلال آلی برای جدایش تفریقی عناصر نادر مانند دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم در این تحقیق استفاده شد. آزمایش‌های استخراج و استریپینگ با تغییر یک پارامتر در چند محدوده و ثابت نگهداشتن سایر پارامترها انجام گرفت. حجم فاز آبی و آلی در تمام آزمایش‌ها ثابت و

برابر با ۱۰ ml بوده است. بعد از عملیات استخراج و استریپینگ نمونه ها با همزن مغناطیسی، جدایش فاز آلی از فاز آبی بوسیله قیف جداکننده انجام گرفت. فاز آبی آنالیز و با استفاده از موازنه جرم، غلظت عناصر نادر در فاز آلی تعیین گردید. برای ارزیابی جدایش تفریقی در مراحل استخراج و استریپینگ از پارامترها و فاکتورهایی مانند ضرایب توزیع، ضرایب استریپینگ، درصد استخراج و درصد استریپینگ، فاکتور جدایش، فاکتور غنی سازی و ... استفاده شد که در ذیل به آنها اشاره شده است.

۳-۲- ضرایب توزیع^{۵۰} و استریپینگ

اگر وزن یون فلزی حل شده در فاز آبی قبل از استخراج W گرم باشد و وزن یون فلزی باقی مانده در فاز آبی بعد از استخراج W_1 گرم باشد، بنابراین W_1/V_a غلظت یون فلزی برجای مانده در فاز آبی و $(W - W_1)/V_o$ غلظت یون فلزی انتقال یافته به فاز آلی است. برای بدست آوردن ضریب توزیع در آزمایشگاه، ابتدا فاز آلی و آبی بوسیله یک همزن مغناطیسی در یک ارلن یا بشر در یک pH و زمان مشخص خوب به هم زده می شود تا انتقال یون های فلز از فاز آبی به فاز آلی صورت گیرد، سپس آنها را به حال خود در یک قیف جداکننده رها می کنند تا دو فاز بر اساس وزن مخصوص از همدیگر جدا شوند، آنگاه فاز آبی نمونه برداری و آنالیز می گردد. از تفاضل غلظت یون فلز در فاز آبی قبل از استخراج و غلظت یون فلزی بعد از استخراج به راحتی غلظت یون فلزی انتقال یافته به فاز آلی در مرحله استخراج با حلال آلی بدست می آید که با تقسیم غلظت یون فلز در فاز آلی به غلظت یون فلز بر جای مانده در فاز آبی، ضریب توزیع بدست می آید، که رابطه آن به صورت فرمول (۳-۱) است:

$$D = \frac{(W - W_1)/V_o}{W_1/V_a} \quad (۳-۱)$$

که در آن V_o حجم فاز آلی و V_a حجم فاز آبی است. در واقع با محاسبه ضریب توزیع (D) یا ضریب استخراج، میزان انتقال یون های فلزی از فاز آبی به آلی مشخص می گردد. در حالت تعادل هر چه

مقدار ضریب توزیع بیشتر باشد، نشانگر بالا بودن قابلیت استخراج یون‌های فلزی مورد نظر بوسیله استخراج کننده‌ی خاص است.

ضریب استریپینگ (D') عکس حالت استخراج بوده و از تقسیم غلظت یون فلزی در فاز آبی به غلظت یون فلزی در فاز آلی بدست می‌آید. ضریب استریپینگ میزان انتقال یون‌های فلزی مورد نظر از فاز آلی به آبی را نشان می‌دهد. در حالت تعادل هر چه مقدار ضریب استریپینگ بیشتر باشد، نشانگر تمایل بیشتر یون فلزی برای انتقال از فاز آلی به آبی است. از مهمترین اهداف فرآیند استریپینگ، بازیابی فلزات با ارزش از فاز آلی و تولید مجدد و بازیافت استخراج کننده است (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱).

۳-۳- نسبت فاز و درصد استخراج

نسبت حجم دو فاز را نسبت فاز می‌نامند که این نسبت نقش مهمی در فرآیند استخراج ایفا می‌کند. هر چه قدر نسبت فاز آلی به آبی کمتر باشد، مطلوب‌تر است. به عبارتی، از حلال کمتری برای استخراج یون فلزی استفاده می‌گردد، که از نظر اقتصادی صرفه جویی در هزینه می‌شود. در حین استخراج اغلب اتفاق می‌افتد که حجم فازها در اثر انتقال اجزای فلز از یک فاز به فاز دیگر یا در اثر حلالیت یک فاز در فاز دیگر تغییر می‌کند، به طوری که این تغییرات را باید هنگام محاسبه ضریب توزیع در نظر گرفت. تغییر در حجم ناشی از حلالیت یک فاز در فاز دیگر را قبل از استخراج با متعادل کردن فاز آلی بوسیله آب می‌توان به حد مینیمم رساند.

درصد استخراج (R) نشان دهنده درصدی از یون فلزی است که از فاز آبی به فاز آلی انتقال پیدا کرده است و طبق رابطه (۲-۳) محاسبه می‌گردد (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱):

$$R = \frac{W - W_1}{W} \times 100 = \left(1 - \frac{W_1}{W}\right) \times 100 = \frac{D}{D + V_a/V_o} \times 100 \quad (2-3)$$

۳-۴- فاکتورهای جداسازی^{۵۱} و غنی سازی

فاکتور جداسازی یا فاکتور جدایش (β) از تقسیم ضریب توزیع یون اول (D_A) به ضریب توزیع یون دوم (D_B) بدست می‌آید و برای وقتی که دو یون فلزی از یک محلول آبی به وسیله یک حلال آلی استخراج می‌گردند به صورت رابطه (۳-۳) تعریف می‌گردد (شفائی و عبداللهی، ۱۳۹۱):

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \quad (3-3)$$

که D_A و D_B ضرایب توزیع دو یون فلزی است. برای این که عمل جداسازی صورت گیرد، فاکتور جدایش نباید برابر با واحد باشد.

فاکتور غنی سازی (E) از تقسیم درصد استخراج یون فلزی A به درصد استخراج یون فلزی B بدست می‌آید و به صورت (۴-۳) محاسبه می‌گردد:

$$E = \left(\frac{D_A}{D_A + V_a/V_o} \times 100 \right) \div \left(\frac{D_B}{D_B + V_a/V_o} \times 100 \right) = \beta \frac{D_B + V_a/V_o}{D_A + V_a/V_o} \quad (4-3)$$

بنابراین برای این که فاکتور غنی سازی افزایش یابد نه فقط فاکتور جداسازی باید زیاد باشد، بلکه نسبت فاز آبی به آلی نیز باید افزایش یابد. به عبارت دیگر حجم فاز آلی در مقایسه با فاز آبی تا حد امکان باید کوچک باشد.

۳-۵- مواد لازم و تجهیزات

۳-۵-۱- مواد شیمیایی و آماده سازی محلول سنتتیک

آزمایش‌های استخراج با حلال آلی برای جدایش اکسیدهای عناصر نادر سبک لانتانیم و نئودیمیم و عناصر نادر سنگین گادولینیم و دیسپروسیم انجام گرفت. اکسیدهای فوق با رنگ‌های متفاوت به صورت پودر خریداری شد. دلیل انتخاب این عناصر برای جدایش تفریقی تنها به خاطر بالا بودن عیار این عناصر در آنالیزهای کنسانتره آپاتیت چادرملو و اسفوردی بوده است. اکسیدهای عناصر

نادر لانتانیم، نئودیمیم، گادولینیم و دیسپروسیم با خلوص بالای ۹۹ درصد (از شرکت مرک آلمان) برای آماده سازی محلول سنتتیک استفاده گردید، وزن مورد نیاز اکسیدهای عناصر نادر بر اساس محاسبات مندرج در جدول (۱-۳) انتخاب شد. برای انحلال کامل این ۴ اکسید با هم، از ۱۰ (ml) آب مقطر و ۱۰ (ml) اسید نیتریک ۶۵ درصد به کمک همزن مغناطیسی توام با حرارت استفاده شد. سپس محلول عناصر نادر به بالن ژوژه ۵۰۰ ml اضافه گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد. اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم (با خلوص بالا) به ترتیب برای انحلال عناصر نادر و کنترل pH استفاده شدند.

جدول (۱-۳) آماده سازی ۵۰۰ (ml) از محلول سنتتیک با غلظت ۲۰۰ ppm

La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	اکسید عناصر نادر
۳۲۵/۸۲	۳۳۶/۴۸	۳۶۲/۵۰	۳۷۳/۰۰	وزن مولکولی (گرم بر مول)
+۹۹/۰۰	+۹۹/۰۰	+۹۹/۰۰	+۹۹/۹۹	درجه خلوص (درصد)
۰/۱۱۷۲	۰/۱۱۷۹	۰/۱۱۶۶	۰/۱۱۴۶	وزن اکسید عناصر نادر (گرم)

محلول اصلی مورد آزمایش بعد از آنالیز با دستگاه آنالیز (ICP-OES, Varian) سازمان زمین شناسی کشور، حاوی ۱۸۳/۶۱ ppm دیسپروسیم، ۱۷۵/۷۶ ppm گادولینیم، ۱۶۶/۴۷ ppm نئودیمیم و ۱۵۲/۸۸ ppm لانتانیم است.

۳-۵-۲- آماده سازی حلال های آلی

۸- هیدروکسی کوینولین (C₉H₇NO) با خلوص بالای ۹۹ درصد از شرکت آلدریچ شیمی و دپا (C₁₆H₃₅O₄P) با خلوص بالای ۹۵ درصد از شرکت مرک آلمان خریداری شد. استخراج کننده های فوق بدون خالص سازی بیشتر با کروژین (به عنوان رقیق کننده) رقیق شد.

برای انجام آزمایش‌ها، حلال‌های آلی سیانکس ۲۷۲، دپا و ۸-هیدروکسی کوینولین (HQ) با غلظت مختلف درکروزین تهیه گردیدند. به طور مثال برای آماده سازی حلال آلی با غلظت ۰/۰۵ مولار، مشخصاتی مانند فرمول شیمیایی، وزن مولکولی، دانسیته و درصد خلوص طبق جدول (۲-۳) مورد نیاز است. حجم‌های مورد نیاز (حلال‌های دپا و سیانکس ۲۷۲) برای آماده سازی ۱۰۰ ml از حلال آلی با غلظت ۰/۰۵ مولار بر طبق فرمول (۵-۳) محاسبه شد و نتایج این محاسبه‌ها در جدول (۳-۳) آمده است. پس از برداشت حجم مورد نیاز بر اساس جدول (۳-۳)، با افزودن کروژین به بالن ژوژه حجم محلول به ۱۰۰ ml رسانده شد. همچنین برای آماده سازی HQ با غلظت ۰/۰۵ مولار، پس از برداشت ۰/۷۳۳۸ گرم از HQ، ابتدا برای انحلال کامل آن در کروژین از حرارت و همزن مغناطیسی استفاده گردید و سپس با کروژین به حجم ۱۰۰ (ml) رسانده شد.

$$m = \frac{10ad}{M} \quad (۵-۳)$$

که در فرمول (۵-۳) m غلظت مولار (تعداد مول بر لیتر)، M جرم مولکولی (گرم بر مول)، a درصد خلوص (بر حسب درصد) و d دانسیته (gr/cm^3) است.

۳-۵-۳- لوازم و دستگاه‌ها

در آزمایش‌های استخراج با حلال‌های آلی برای هم زدن مخلوط دو فاز آبی و آلی از یک همزن مغناطیسی مدل (Hot plate and Magnetic stirrer SHIN SAENO) با ۴۵۰ دور در دقیقه استفاده شد. pH محلول (فاز آبی) قبل از استخراج با یک pH متر مدل RS323 interface AZ8601 اندازه گیری شد. آنالیز فاز آبی نمونه‌ها (بعد از جدایش فاز آبی از فاز آلی بوسیله قیف جداکننده) با استفاده از دستگاه ICP-Varian سازمان زمین شناسی انجام گرفت. شکل (۱-۳) نمایی از دستگاه همزن مغناطیسی (a) و دستگاه ICP (b) را نشان می‌دهد.

جدول (۲-۳) مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد مورد نیاز

مواد شیمیایی	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (گرم بر مول)	درجه خلوص (درصد)	دانسیته (گرم بر میلی لیتر)
سیانکس ۲۷۲	$C_{16}H_{35}O_2P$	۲۹۰/۴۲	+۹۰	۰/۹۲
۸-هیدروکسی کوینولین	C_9H_7NO	۱۴۵/۱۶	+۹۹	-
دپا	$C_{16}H_{35}O_4P$	۳۲۲/۴۳	+۹۵	۰/۹۷
اسید سولفوریک	H_2SO_4	۹۸/۰۸	۹۵ تا ۹۸	۱/۸۴
اسید نیتریک	HNO_3	۶۳/۰۲	۶۵	۱/۳۹
اسید کلریدریک	HCl	۳۶/۴۶	۳۷	۱/۱۸
اسید لاکتیک	$C_3H_6O_3$	۹۰/۰۸	۹۰	۱/۲۲
سود سوز آور	$NaOH$	۴۰/۰۰		
EDTA	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	۳۷۲/۲۴		
گادولینیم	Gd_2O_3	۳۶۲/۵۰	+۹۹	
دیسپروسیم	Dy_2O_3	۳۷۳/۰۰	۹۹/۹	
نئودیمیم	Nd_2O_3	۳۳۶/۴۸	+۹۹	
لانتانیم	La_2O_3	۳۲۵/۸۲	+۹۹	

جدول (۳-۳) وزن مورد نیاز برای تهیه ۱۰۰ ml حلال با غلظت ۰/۰۵ مولار

نوع استخراج کننده	مقدار
سیانکس ۲۷۲	۱/۷۵ (ml)
HQ	۰/۷۳ گرم
دپا	۱/۷۵ (ml)



(b)



(a)

شکل (۱-۳) نمایش از دستگاه همزن مغناطیسی (a) و دستگاه ICP (b)

فصل ۴

آزمایش‌ها و نتایج

۴-۱- مقدمه

در این تحقیق روش استخراج با حلال آلی برای جدایش تفریقی عناصر نادر مانند دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم استفاده شد. آزمایش‌های استخراج و استریپینگ در نسبت فاز آلی به آبی (O/A) واحد (بر مبنای کارهای انجام گرفته توسط دیگر محققین) و در دمای محیط (۲۵ درجه سانتیگراد) انجام گرفت. حجم فاز آبی و آلی در تمام آزمایش‌ها ثابت و برابر با ۱۰ ml بوده است. بعد از عملیات استخراج و استریپینگ تمام نمونه‌ها با همزن مغناطیسی، جدایش فاز آلی از فاز آبی بوسیله قیف جداکننده انجام گرفت. فاز آبی آنالیز و با استفاده از موازنه جرم، غلظت عناصر نادر در فاز آلی تعیین گردید. برای ارزیابی جدایش تفریقی در مراحل استخراج و استریپینگ از پارامترها و فاکتورهایی مانند ضرایب توزیع، ضرایب استریپینگ، درصد استخراج و درصد استریپینگ، فاکتور جدایش، فاکتور غنی‌سازی و... استفاده شد.

در شروع کار، پس از آماده سازی محلول سنتتیک و حلال‌های آلی با غلظت مورد نظر، بهینه سازی pH و غلظت حلال‌ها با تغییر یک پارامتر در چند محدوده و ثابت نگهداشتن دیگر پارامترها انجام گرفت، سپس آزمایش‌هایی برای تعیین سیستم ترکیبی بهینه، از ترکیب دو به دو با حجم‌های متفاوت از حلال‌های سیانکس ۲۷۲، دپا و HQ انجام گرفت. بعد از انتخاب بهترین سیستم ترکیبی، آزمایش‌هایی به همراه عوامل کمپلکس‌ساز (EDTA و اسید لاکتیک) با غلظت‌های متفاوت انجام گرفت تا نقش و تأثیر آنها در جدایش تفریقی عناصر نادر مشخص گردد. آخرین مرحله انتخاب بهترین غلظت و نوع اسید معدنی (اسید سولفوریک، نیتریک و کلریدریک) در مرحله استریپینگ برای جدایش عناصر نادر در سیستم ترکیبی (با عامل کمپلکس‌ساز و بدون عامل کمپلکس‌ساز) بوده است تا تأثیر عوامل کمپلکس‌ساز در فرآیند پایین دستی مانند استریپینگ مورد استفاده قرار گیرد.

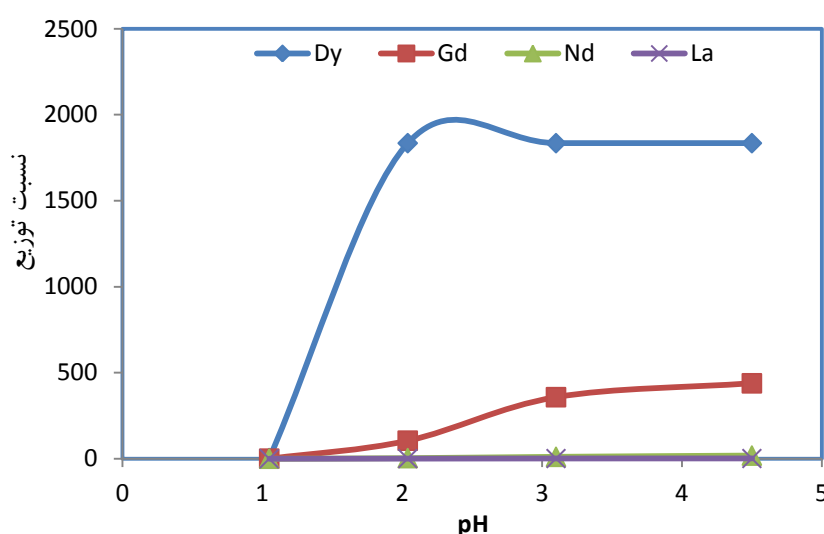
۴-۲- بهینه سازی پارامترهای استخراج با حلال‌های آلی

۴-۲-۱- بهینه سازی pH

حلال‌های سیانکس ۲۷۲، دپا و HQ به عنوان یک استخراج کننده و جداکننده عناصر نادر در pH های مختلف با غلظت ثابت (برای تهیه سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۵ مولار ۱/۷۵ ml از سیانکس ۲۷۲ با پیپت برداشته می‌شود و به بالن ژوژه اضافه می‌گردد و با کروژین به حجم ۱۰۰ ml رسانده می‌شود) استفاده شدند و در نهایت برای هر حلال pH بهینه استخراجی بر اساس نتایج درصد استخراج و فاکتور جدایش بیشتر بدست آمد که به آن اشاره می‌گردد. محدوده‌های pH و غلظت حلال بر اساس تحقیقات سایر محققینی که در زمینه جدایش عناصر نادر با استفاده از حلال آلی کار کردند، انتخاب گردید. با توجه به مطالعات اولیه، نسبت فاز آلی به آبی توسط دیگر محققین در فرآیندهای جدایش با حلال آلی برابر با ۱ انتخاب شده بود که در این تحقیق نیز از این نسبت استفاده گردید.

۴-۲-۱-۱- تأثیر pH در استخراج و جدایش عناصر نادر با حلال آلی دپا

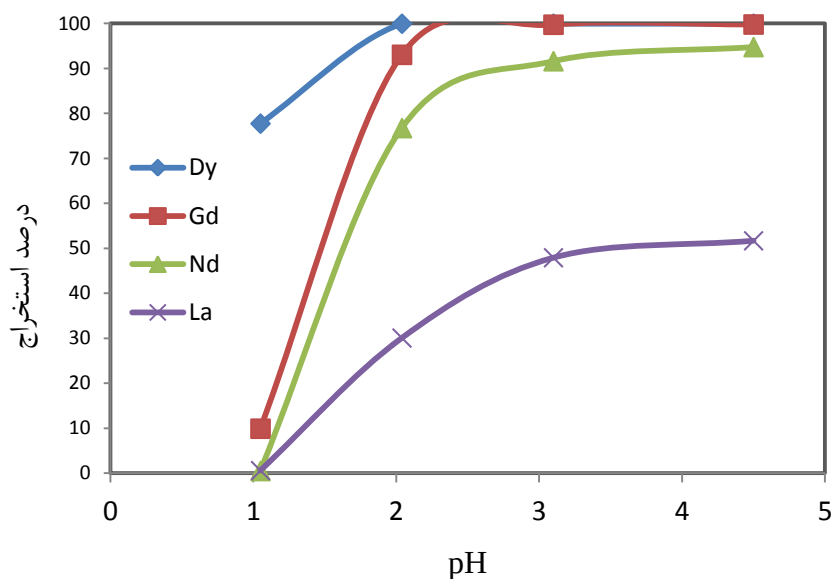
از حلال آلی دپا با غلظت ۰/۰۵ مولار برای استخراج و جدایش عناصر نادر در pH های ۱، ۲، ۳ و ۴/۵ استفاده شد. ۱۰ ml از فاز آبی با ۱۰ ml از فاز آلی به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مخلوط گردید. بعد از استخراج، دو فاز آبی و آلی با استفاده از یک قیف جداکننده به علت اختلاف دانسیته از همدیگر جدا شدند و در نهایت فاز آبی با دستگاه ICP-OES آنالیز شد. غلظت عناصر نادر در فاز آلی با در دست داشتن غلظت فاز آبی قبل و بعد از استخراج، با استفاده از موازنه جرم تعیین گردید. محاسبات مربوطه با استفاده از روابط نسبت توزیع، درصد استخراج و فاکتور جدایش انجام گرفت که در فصل ۳ آمده است. نتایج محاسبات مربوط به تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر در استخراج با حلال آلی دپا در شکل (۴-۱)، درصد استخراج در شکل (۴-۲) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۳) آمده است.



شکل (۴-۱) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر در استخراج با حلال آلی دپا.

با توجه به شکل (۴-۱) مربوط به تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر در استخراج با حلال آلی دپا به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که نسبت توزیع دیسپروسیم بین pH ۱ تا ۲ با شیب تندی افزایش می‌یابد و به حداکثر مقدار خود می‌رسد. لانتانیم در استخراج با دپا دارای کمترین نسبت

توزیع می‌باشد و به عبارتی می‌توان گفت این حلال در جذب و استخراج عناصر نادر سنگین مانند دیسپروسیم و گادولینیم نسبت به عناصر نادر سبک مانند لانتانیم و نئودیمیم بهتر عمل می‌کند.

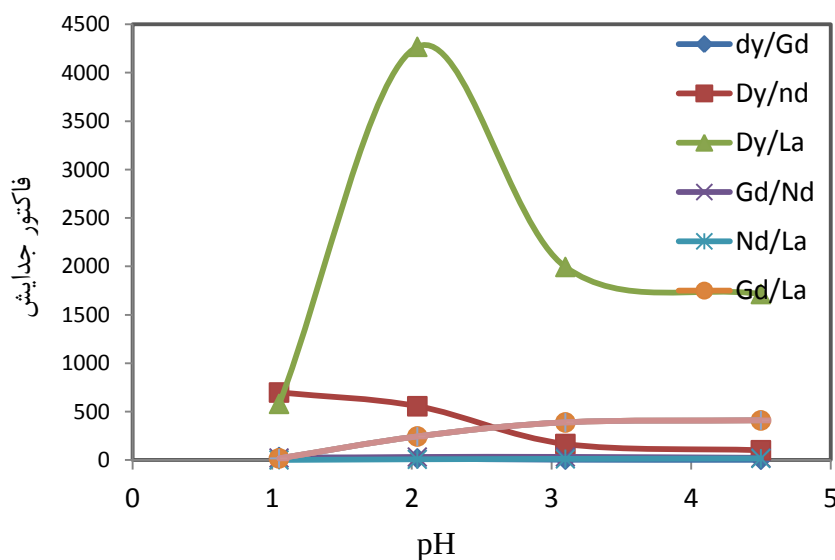


شکل (۲-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی دپا.

با توجه به شکل (۲-۴) مربوط به تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی دپا به این نتیجه می‌توان دست یافت که با افزایش pH از ۱ تا ۲، درصد استخراج دو عنصر دیسپروسیم و گادولینیم به حداکثر مقدار خود یعنی به بالای ۹۹ درصد می‌رسند به عبارتی شیب درصد استخراج عناصر نادر از pH ۲ تا ۴/۵ برای دیسپروسیم، گادولینیم تقریباً به صفر می‌رسد به طوری که افزایش pH تأثیری بر روی درصد استخراج این دو عنصر ندارد. اما در این محدوده pH (۲-۴/۵) شیب درصد استخراج نئودیمیم و لانتانیم با افزایش pH دارای یک روند صعودی است. به عبارتی pH پارامتر مهم و تأثیر گذار در استخراج و جدایش عناصر نادر از همدیگر به حساب آمده و با کنترل pH تا حد زیادی درصد استخراج بعضی از عناصر را می‌توان محدود کرد. به عبارتی یونیزاسیون حلال آلی با افزایش اسیدیته به حداقل مقدار خود می‌رسد، به همین دلیل کاهش یونیزاسیون حلال آلی با افزایش

اسیدیته محلول (کاهش pH) یکی از دلایل اصلی کاهش درصد استخراج عناصر نادر بوسیله استخراج کننده های اسیدی دپا در pH ۱ بوده است (شفایی و عبداللهی، ۱۳۹۱).

با توجه به شکل (۳-۴) مربوط به تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی دپا به این نتیجه می توان دست یافت که pH ۲ مناسب ترین pH از نظر فاکتور جدایش است و در این pH بالاترین فاکتور جدایش با حلال آلی دپا از آن دیسپروسیم به لانتانیم (۴۲۶۷) است، همچنین فاکتور جدایش دیسپروسیم به نئودیمیم، گادولینیم به لانتانیم و نئودیمیم به لانتانیم در این pH نیز بالا بوده و به ترتیب ۵۵۶/۰۰، ۲۴۳/۹۰ و ۷/۶۷ است.



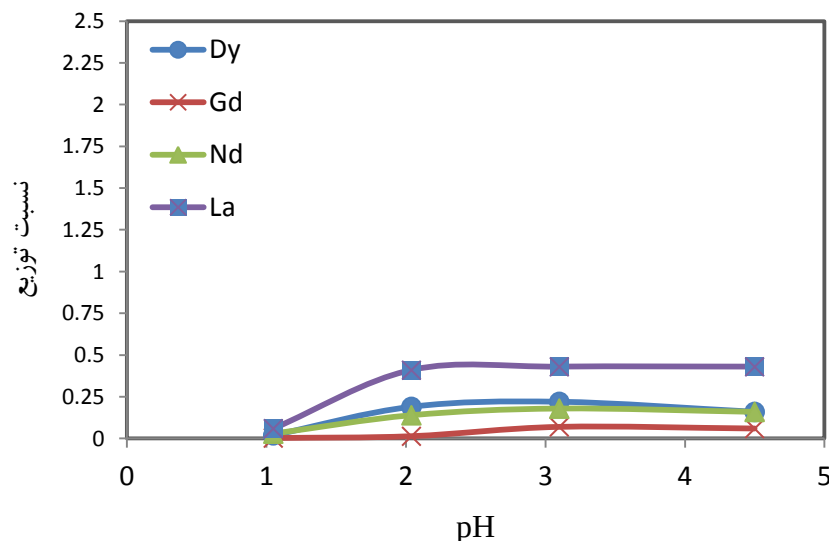
شکل (۳-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی دپا.

۲-۱-۲-۴- تأثیر pH در استخراج و جدایش تفریقی عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲

همانند شرایط آزمایشگاهی استخراج با حلال آلی دپا، از حلال آلی سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۵ مولار برای استخراج و جدایش عناصر نادر در pH های ۱، ۲، ۳ و ۴/۵ استفاده شد. ۱۰ (ml) از فاز آبی با ۱۰ (ml) از فاز آلی به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مخلوط گردید. بعد از استخراج فاز آبی از فاز آلی با قیف جداکننده جدا گردید و فاز آبی با دستگاه

ICP-OES آنالیز شد. در نهایت غلظت عناصر نادر در فاز آلی با استفاده از روابط موازنه جرم تعیین گردید. نتایج محاسبات مربوط به تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر مورد بررسی با حلال آلی سیانکس ۲۷۲ در شکل (۴-۴)، درصد استخراج در شکل (۴-۵) و نتایج مربوط به فاکتور جدایش در شکل (۴-۶) آمده است.

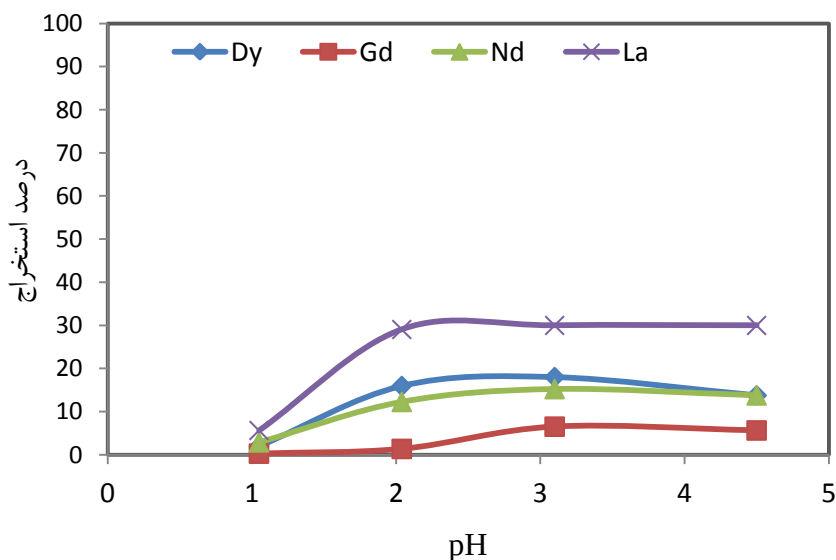
با توجه به نتایج نمودار (۴-۴) مربوط به تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲ به این نتیجه می‌توان دست یافت که شیب منحنی‌های نسبت توزیع لانتانیم، دیسپروسیم و نئودیمیم از pH ۱ تا ۲ با یک روند صعودی افزایش می‌یابند اما روند افزایشی شیب نمودار در این محدوده pH برای گادولینیم بسیار ناچیز است. منحنی نسبت توزیع گادولینیم در pH ۲ تا ۳ دارای بیشترین شیب افزایشی است. لانتانیم و گادولینیم به ترتیب دارای بیشترین و کمترین نسبت توزیع با سیانکس ۲۷۲ می‌باشند.



شکل (۴-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.

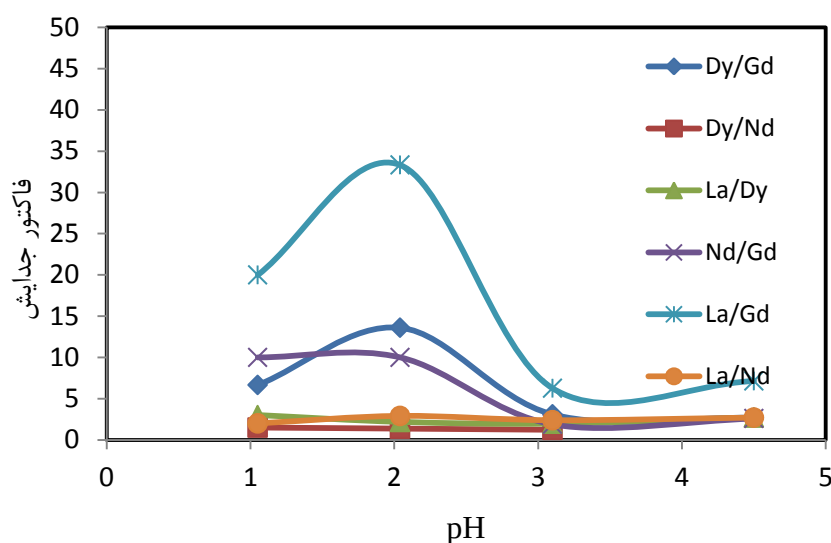
در رابطه با سیانکس ۲۷۲ با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تغییرات درصد استخراج لانتانیم با سیانکس ۲۷۲ در بازه pH ۱ تا ۲ نسبت به سایر عناصر نادر از بیشترین مقدار برخوردار است و درصد استخراج آن از ۵/۶۶ به ۲۹/۰۸ درصد می‌رسد. درصد استخراج عناصر نادر

لانتانیم، دیسپروسیم، نئودیمیم و گادولینیم در pH ۲ به ترتیب ۲۹/۰۸، ۱۵/۹۶، ۱۲/۲۸ و ۱/۳۸ درصد است. با توجه به نتایج حاصل، درصد استخراج گادولینیم با این حلال در pH ۲ دارای کمترین مقدار نسبت به سایر عناصر نادر است، بهمین دلیل سیانکس ۲۷۲ می‌تواند در جدایش دیگر عناصر نادر از گادولینیم مورد استفاده قرار گیرد. در pH کمتر از ۱ با افزایش غلظت اسید نیتریک، به خاطر استخراج رقابتی بین یون هیدروژن و عناصر نادر با حلال آلی، غلظت مفید حلال آلی به خاطر تشکیل پیوند هیدروژنی بین یون هیدروژن و اکسیژن حلال آلی کاهش می‌یابد، به همین دلیل درصد استخراج عناصر نادر با کاهش اسیدیته کاهش می‌یابد (Xie et al., 2014).



شکل (۴-۵) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.

با توجه به شکل (۴-۶) مربوط به تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با استفاده از حلال آلی سیانکس ۲۷۲ می‌توان نتیجه گرفت که لانتانیم به گادولینیم دارای بالاترین فاکتور جدایش (۳۳/۳۳) در pH ۲ است فاکتورهای جدایش دیسپروسیم به گادولینیم و نئودیمیم به گادولینیم با سیانکس ۲۷۲ در pH ۲ به ترتیب ۱۳/۶۰ و ۱۰/۰۰ می‌رسند به عبارتی با توجه به بالا بودن فاکتور جدایش عناصر فوق از گادولینیم نتیجه‌گیری می‌شود که سیانکس ۲۷۲ در مورد جدایش لانتانیم، دیسپروسیم و نئودیمیم از گادولینیم می‌تواند موثر باشد.

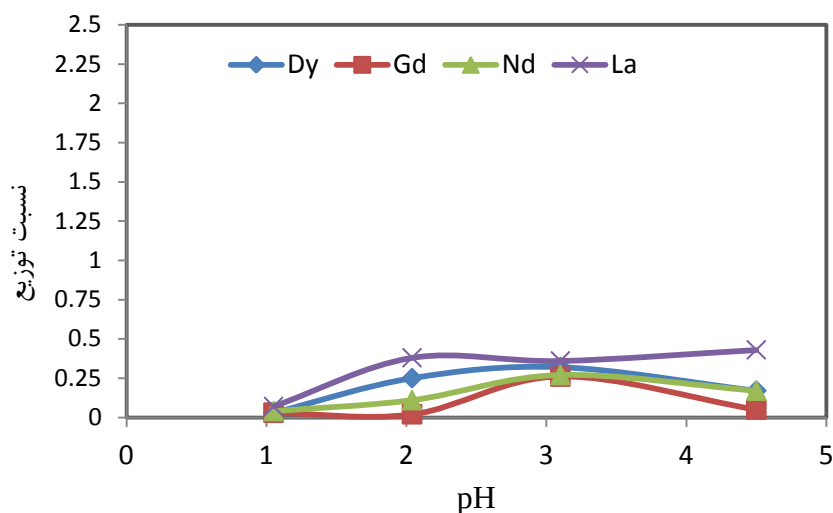


شکل (۴-۶) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲.

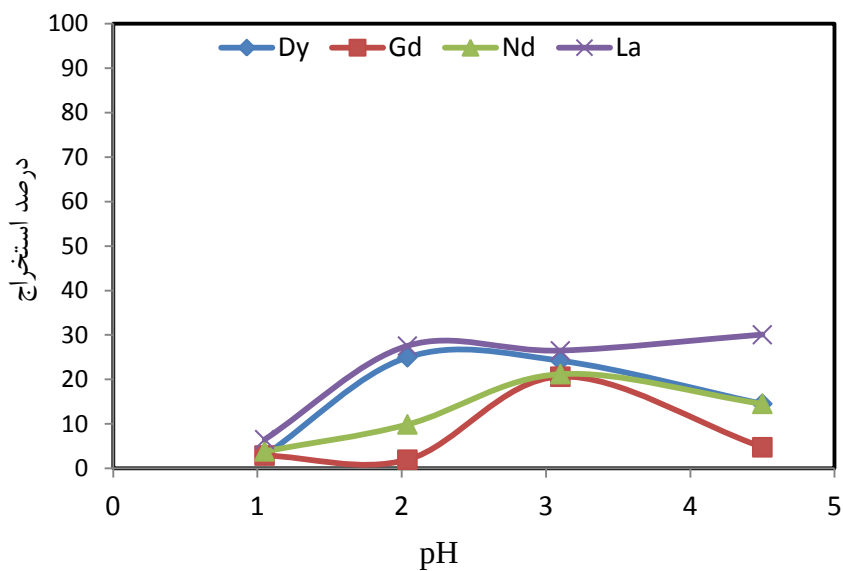
۴-۲-۱-۳- تغییرات pH در استخراج و جدایش تفریقی عناصر نادر با HQ

شرایط آزمایشگاهی استخراج عناصر نادر با HQ کاملاً مانند دو حلال فوق (سیانکس ۲۷۲ و دپا) بوده و پس از انجام آزمایش در pH های مختلف، فاز آبی آنالیز شد، بطوری که نتایج تأثیر pH های مختلف با حلال آلی HQ بر نسبت توزیع در شکل (۴-۷)، درصد استخراج در شکل (۴-۸) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۹) آمده است.

با توجه به شکل (۴-۷) مربوط به تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با HQ به این نتیجه می‌توان دست یافت که عنصر لانتانیم همانند سیانکس ۲۷۲ دارای بیشترین نسبت توزیع در HQ است، در pH ۲ گادولینیم دارای کمترین نسبت توزیع است. نسبت توزیع عناصر دیسپروسیم، نئودیمیم و گادولینیم در pH ۳ به حداکثر مقدار خود می‌رسند اما به علت نزدیک شدن نسبت توزیع عناصر نادر به همدیگر، این pH برای جدایش تفریقی مناسب نمی‌باشد.

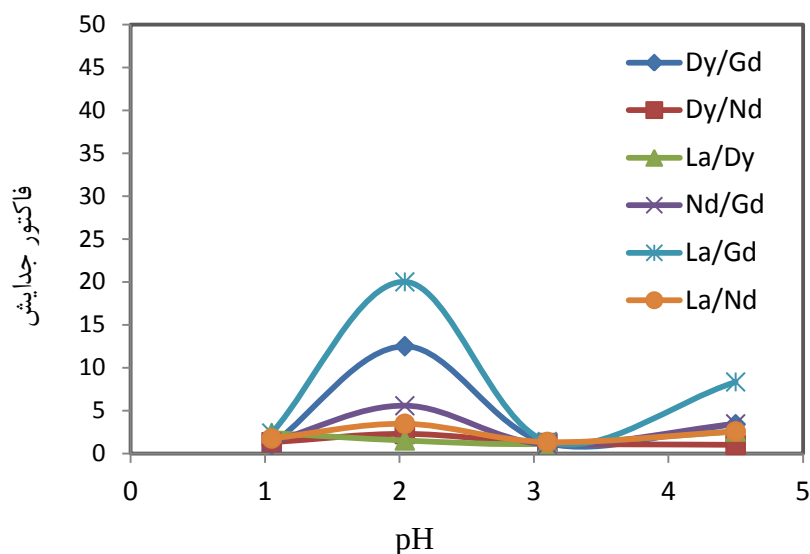


شکل (۷-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی HQ.



شکل (۸-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با HQ.

با توجه به شکل (۸-۴) مربوط به تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با HQ به این نتیجه می‌توان دست یافت که درصد استخراج عناصر نادر لانتانیم، دیسپروسیم، نئودیمیم و گادولینیم در pH ۲ به ترتیب ۲۷/۵۴، ۲۵/۰۰، ۹/۹۰ و ۱/۹۶ درصد است. با توجه به پایین بودن درصد استخراج گادولینیم عمل جدایش عناصر فوق به خصوص لانتانیم، دیسپروسیم و نئودیمیم از گادولینیم با HQ در pH ۲ انجام می‌گیرد.



شکل (۹-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با HQ.

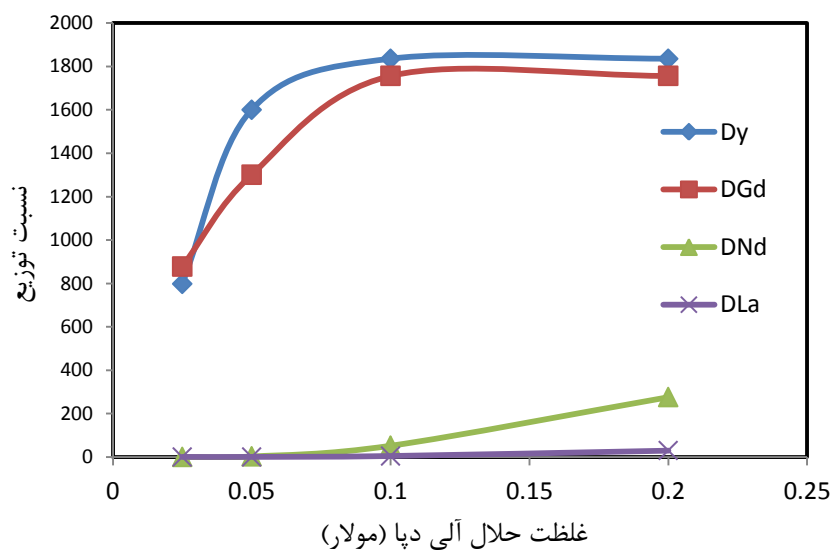
با توجه شکل (۹-۴) مربوط به تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با HQ به نتیجه می‌توان رسید که فاکتور جدایش لانتانیم به گادولینیم، دیسپروسیم به گادولینیم و نئودیمیم به گادولینیم با HQ در pH ۲/۰ به ترتیب حدود ۲۰/۰۰، ۱۲/۵۰ و ۵/۵۶ است به عبارتی این حلال در مورد جدایش لانتانیم، دیسپروسیم و نئودیمیم از گادولینیم با توجه به بالا بودن نسبت فاکتور جدایش و درصد استخراج به صورت انتخابی عمل کرده و به همین منظور برای جدایش این عناصر از گادولینیم می‌تواند استفاده شود.

۴-۲-۲- بهینه سازی غلظت حلال‌های آلی

با توجه به نمودارهای درصد استخراج و فاکتور جدایش، بهترین جدایش تفریقی عناصر نادر با استفاده از حلال‌های سیانکس ۲۷۲، دپا و HQ در pH ۲ انجام گرفت، به همین دلیل در گام نخست، pH ۲ به عنوان pH بهینه برای ۳ حلال فوق انتخاب گردید. در مرحله دوم از انجام آزمایش‌ها، با تغییر غلظت استخراج کننده، غلظت بهینه نیز بر اساس درصد استخراج و فاکتور جدایش برای هر کدام مشخص می‌گردد.

۱-۲-۲-۴- تأثیر غلظت دپا بر استخراج و جدایش تفریقی عناصر نادر

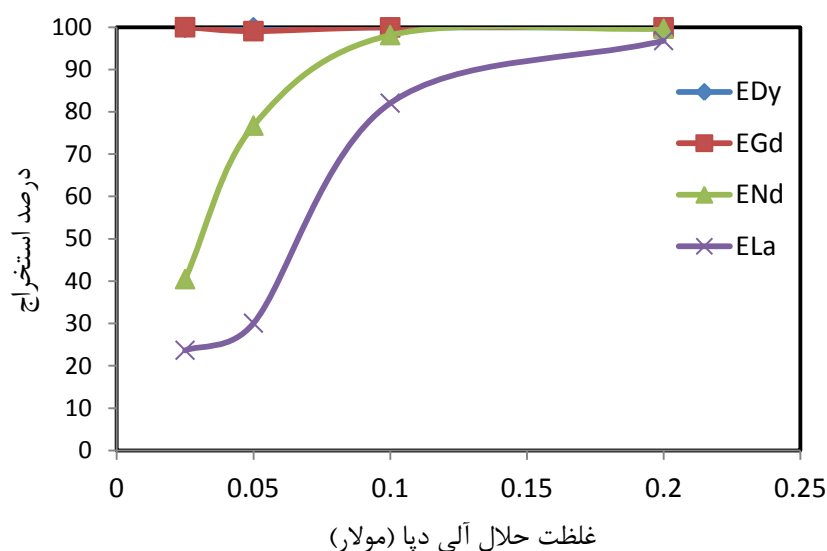
از حلال آلی دپا با غلظت‌های ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ مولار برای استخراج و جدایش عناصر نادر در pH بهینه ۲ استفاده شد. ۱۰ (ml) از فاز آبی با ۱۰ (ml) از فاز آلی به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مخلوط گردید و بعد از استخراج، فاز آبی از فاز آلی جدا شده و فاز آبی آنالیز گردید. نتایج تأثیر غلظت دپا بر نسبت توزیع در شکل (۴-۱۰)، درصد استخراج در شکل (۴-۱۱) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۱۲) آمده است.



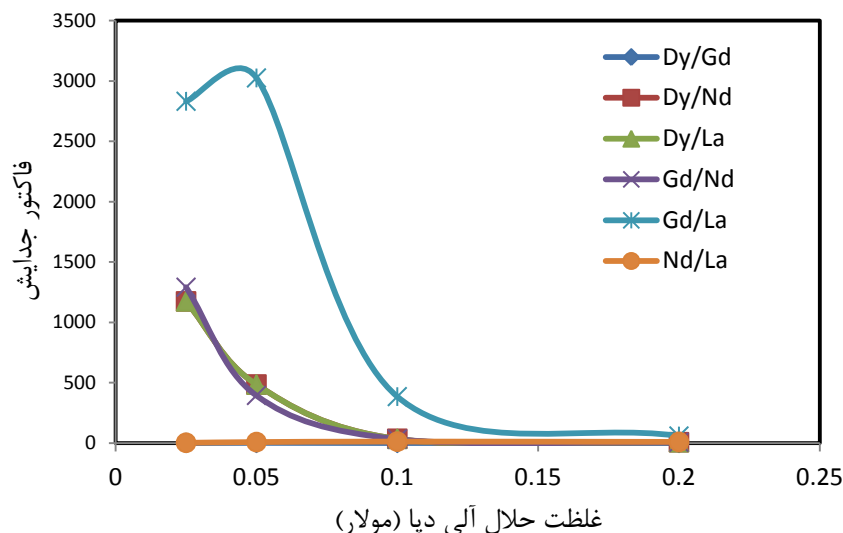
شکل (۴-۱۰) تأثیر غلظت دپا بر نسبت توزیع عناصر نادر.

با توجه به شکل (۴-۱۰) مربوط به تأثیر غلظت دپا بر نسبت توزیع عناصر نادر به این نتیجه می‌توان دست یافت که افزایش غلظت حلال آلی دپا، نسبت توزیع عناصر نادر را افزایش می‌دهد. نکته قابل توجه این است که با کنترل غلظت می‌توان نسبت توزیع عناصر نادر را کم یا زیاد کرد. نسبت توزیع دو عنصر دیسپروسیم و گادولینیم تا غلظت ۰/۱ مولار از دپا به حداکثر می‌رسند ولی روند افزایشی نئودیمیم و لانتانیم بعد از غلظت ۰/۱ مولار است به طوری که هر چه غلظت بیشتر شود نسبت توزیع این دو عنصر بیشتر می‌گردد.

با توجه به شکل (۴-۱۱) مربوط به تأثیر غلظت دپا بر درصد استخراج عناصر نادر مشخص می‌شود که درصد استخراج دیسپروسیم و گادولینیم در این محدوده از غلظت نسبت به تغییرات غلظت حلال دپا حساس نمی‌باشند و در محدوده غلظت ۰/۰۲۵ تا ۰/۲ مولار، درصد استخراج دیسپروسیم و گادولینیم به حداکثر مقدار خود (۹۹/۹۴ درصد) می‌رسند. روند استخراج دو عنصر دیگر مانند لانتانیم و نئودیمیم با افزایش غلظت دپا از ۰/۰۲۵ تا ۰/۱ مولار با شیب تندی افزایش می‌یابند، اما از ۰/۱ تا ۰/۲ مولار به بعد، درصد استخراج این دو عنصر با شیب کمتری افزایش می‌یابد. به عبارتی با افزایش غلظت حلال، ظرفیت حلال آلی به جذب عناصر نادر افزایش پیدا خواهد کرد به طوری که تأثیری منفی در جدایش تفریقی عناصر نادر در پی خواهد داشت.



شکل (۴-۱۱) تأثیر غلظت دپا بر درصد استخراج عناصر نادر.

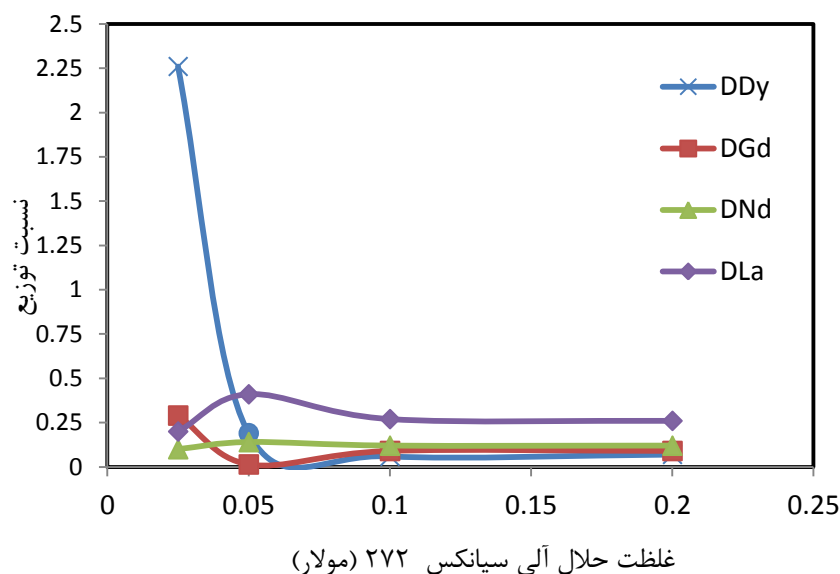


شکل (۴-۱۲) تأثیر غلظت دپا بر فاکتور جدایش عناصر نادر.

با توجه به شکل (۴-۱۲) مربوط به تأثیر غلظت دپا بر فاکتور جدایش عناصر نادر به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که با افزایش غلظت حلال آلی دپا به علت افزایش یافتن درصد استخراج عناصر نادر فاکتور جدایش کاهش می‌یابد، بنابراین با کنترل غلظت می‌توان فاکتور جدایش بین عناصر نادر را به مقدار زیاد افزایش داد. ۰/۰۵ مولار از نظر فاکتور جدایش یک غلظت مناسب برای جدایش گادولینیم از لانتانیم است.

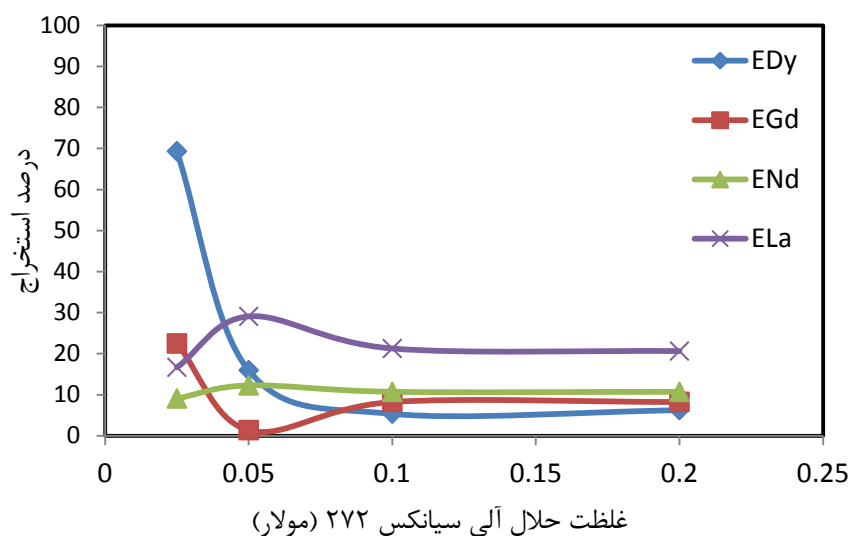
۴-۲-۲-۲- تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر استخراج عناصر نادر

سیانکس ۲۷۲ همانند حلال آلی دپا با غلظت‌های ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ مولار برای استخراج و جدایش عناصر نادر در pH ۲ استفاده شد. ۱۰ (ml) از فاز آبی با ۱۰ (ml) سیانکس ۲۷۲ با غلظت-های متفاوت به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مخلوط گردید به طوری که بعد از استخراج فاز آبی از فاز آلی با قیف جداکننده جدا و فاز آبی آنالیز گردید. نتایج تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر نسبت توزیع در شکل (۴-۱۳)، درصد استخراج در شکل (۴-۱۴) و فاکتور جدایش شکل (۴-۱۵) آمده است.



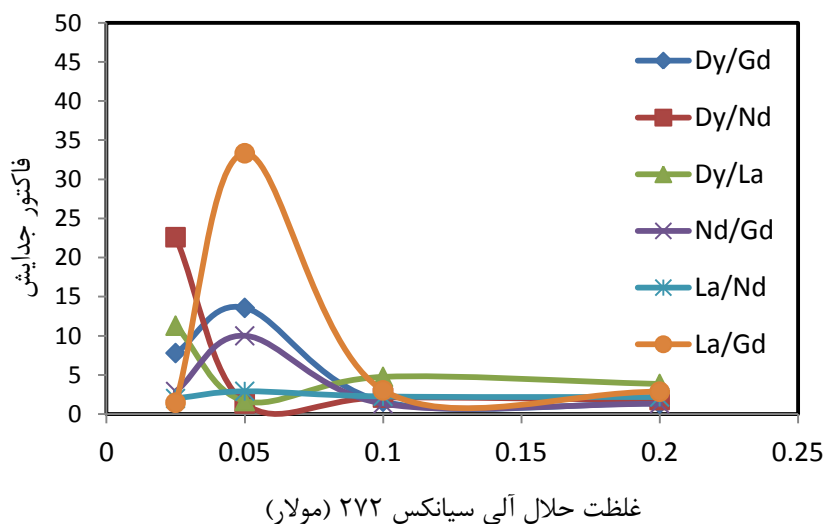
شکل (۴-۱۳) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر نسبت توزیع عناصر نادر.

با توجه به شکل (۴-۱۳) مربوط به تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر نسبت توزیع به این نتیجه می‌توان دست یافت که دیسپروسیم با سیانکس ۲۷۲ در غلظت ۰/۰۲۵ مولار دارای بیشترین نسبت توزیع (۲/۲۶) است و از غلظت ۰/۰۲۵ مولار تا ۰/۰۵ مولار نسبت توزیع دیسپروسیم به شدت کاهش یافته و به حدود ۰/۱۹ می‌رسد. به نظر می‌رسد تغییرات شدید نسبت توزیع دیسپروسیم با سیانکس ۲۷۲ در غلظت ۰/۰۲۵ تا ۰/۰۵ مولار غیر عادی است و نیاز به آزمایش‌های بیشتر جهت بررسی دارد. تغییرات نسبت توزیع عناصر نادر مورد بررسی از غلظت ۰/۰۵ مولار تا ۰/۲ مولار با سیانکس ۲۷۲ زیاد نبوده و در این محدوده از غلظت نسبت توزیع لانتانیم از دیگر عناصر نادر مورد بحث بیشتر است و در ۰/۰۵ مولار به ۰/۴۱ می‌رسد.



شکل (۴-۱۴) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج عناصر نادر.

با توجه به شکل (۴-۱۴) مربوط به تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج عناصر نادر نتیجه‌گیری می‌شود که از غلظت ۰/۱ مولار به بالا تغییرات درصد استخراج برای چهار عنصر فوق به کمترین مقدار خود می‌رسند. به عبارتی غلظت بالاتر از ۰/۱ مولار از این حلال، بر روی درصدهای استخراج عناصر فوق تأثیری ندارد.



شکل (۴-۱۵) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر فاکتور جدایش عناصر نادر.

در غلظت ۰/۰۵ مولار لانتانیم با درصد استخراج ۲۹/۰۸ درصد از بیشترین درصد استخراج برخوردار است و در همین غلظت گادولینیم از حداقل درصد استخراج حدود ۱/۳۸ درصد برخوردار است. بنابراین درصد استخراج پایین گادولینیم در حلال باعث می‌گردد که در طی چند مرحله استخراج جداگانه با این حلال بتوان دیگر عناصر نادر را از گادولینیم به طور موثر جدا کرد.

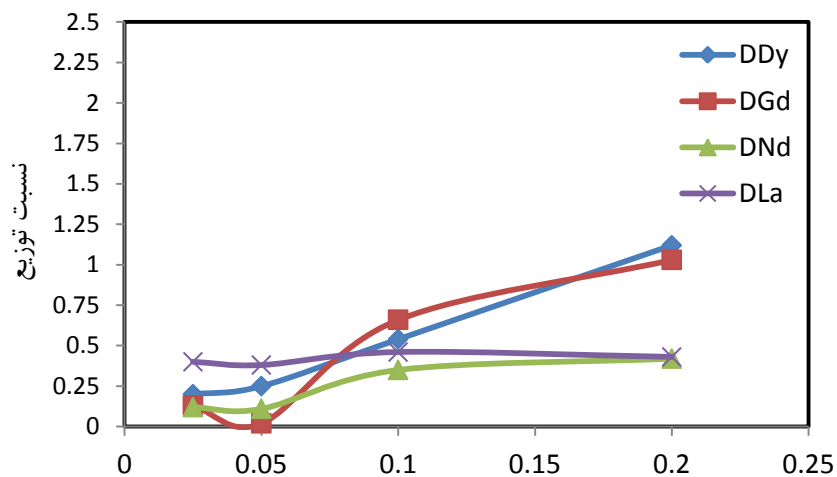
با توجه به شکل (۴-۱۵) مربوط به تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر روی فاکتور جدایش می‌توان فهمید که سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۵ مولار ($\text{pH}=2$) می‌تواند لانتانیم را از گادولینیم، دیسپروسیم را از گادولینیم و نئودیمیم را از گادولینیم به صورت انتخابی با فاکتور جدایشی به ترتیب ۳۳/۳۳ و ۱۳/۵۷ و ۱۰/۰۰ جدا نماید. سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۵ مولار به عنوان غلظت بهینه، به علت بالا بودن فاکتور جدایش انتخاب گردید. با توجه به نتایج فاکتور جدایش می‌توان به این نتیجه رسید که این حلال در مورد جدایش لانتانیم، دیسپروسیم و نئودیمیم از گادولینیم به صورت انتخابی عمل کرده و به همین منظور برای جدایش دیگر عناصر مورد مطالعه از گادولینیم می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۴-۲-۳- تأثیر غلظت HQ در استخراج و جدایش تفریقی عناصر نادر

از استخراج کننده HQ با غلظت‌های ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ مولار برای استخراج و جدایش تفریقی عناصر نادر در $\text{pH} 2$ استفاده شد. شرایط انجام آزمایش‌های صورت گرفته با این حلال همانند شرایط آزمایش‌های سیانکس ۲۷۲ و دپا است. نتایج محاسبات تأثیر غلظت HQ بر نسبت توزیع در شکل (۴-۱۶)، درصد استخراج در شکل (۴-۱۷) و فاکتور جدایش شکل (۴-۱۸) آمده است.

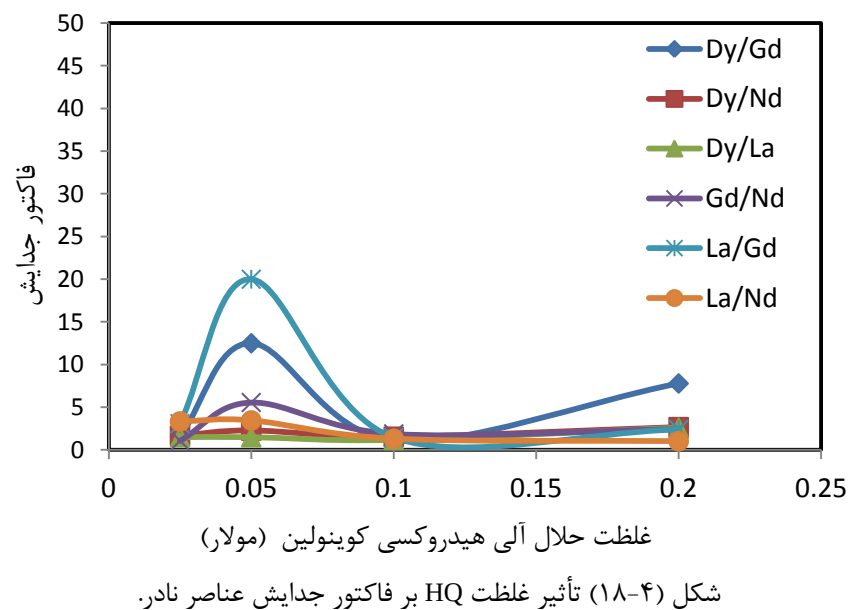
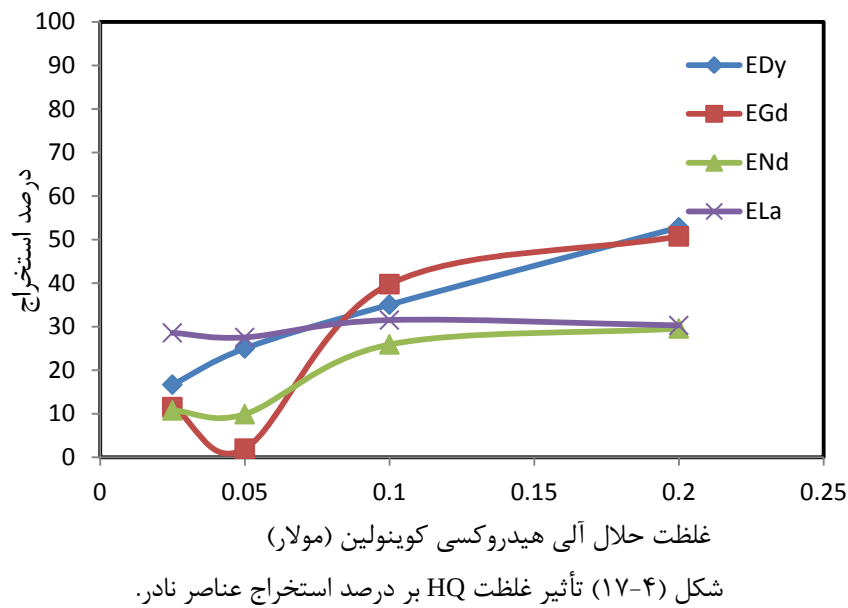
با توجه به شکل (۴-۱۶) مربوط به تأثیر غلظت‌های مختلف HQ بر نسبت توزیع به این نتیجه می‌توان دست یافت که نسبت توزیع دیسپروسیم، گادولینیم، لانتانیم و نئودیمیم با ۰/۲ مولار HQ به ترتیب ۱/۱۳، ۱/۰۳، ۰/۴۳ و ۰/۴۲ است و با مقایسه نسبت توزیع‌های عناصر نادر در این غلظت

مشاهده می‌گردد که نسبت توزیع‌های دیسپروسیم با گادولینیم و لانتانیم با نئودیمیم به هم نزدیک می‌باشند به عبارتی عناصر نادر سنگین با عناصر نادر سبک دارای قابلیت جدایش با این حلال در این غلظت می‌باشند.



شکل (۴-۱۶) تأثیر غلظت HQ بر نسبت توزیع عناصر نادر.

با توجه شکل (۴-۱۷) مربوط به تأثیر غلظت HQ بر درصد استخراج به این نتیجه می‌توان دست یافت که درصد استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، لانتانیم و نئودیمیم با ۰/۲ مولار HQ به ترتیب ۵۲/۸۳ ، ۵۰/۷۳ ، ۳۰/۲۸ و ۲۹/۵۸ درصد است و در غلظت ۰/۰۵ مولار از HQ، گادولینیم کمترین درصد استخراج (۱/۹۶٪) را دارا است.



با توجه به نتایج شکل (۴-۱۸) مربوط به تأثیر غلظت‌های مختلف HQ بر روی فاکتور جدایش به این نتیجه می‌توان رسید که HQ با غلظت ۰/۰۵ مولار در pH ۲ دارای بالاترین فاکتور جدایش است به همین دلیل HQ با غلظت ۰/۰۵ مولار به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته می‌شود، فاکتور جدایش لانتانیم به گادولینیم، دیسپروسیم به گادولینیم و نئودیمیم به گادولینیم به ترتیب ۲۰/۰۰، ۱۲/۵۰ و ۵/۵۶ است، به عبارتی عمل جدایش انتخابی لانتانیم، دیسپروسیم و نئودیمیم از گادولینیم

با این حلال آلی انجام گرفته و به همین منظور برای جدایش عناصر فوق از گادولینیم این حلال می‌تواند مطلوب باشد.

۴-۳- بررسی هم افزایی سیستم‌های دوگانه در استخراج و جدایش عناصر نادر

بعد از بهینه‌سازی غلظت و pH، حجم‌های مختلف از حلال‌های آلی (دپا، سیانکس و HQ) دو به دو برای بررسی سیستم هم افزایی در pH و غلظت بهینه با هم مخلوط گردید. به علت برابر بودن نسبت دو فاز آلی به آبی، مجموع حجم برداشت شده از دو فاز آلی با حجم فاز آبی برابر است.

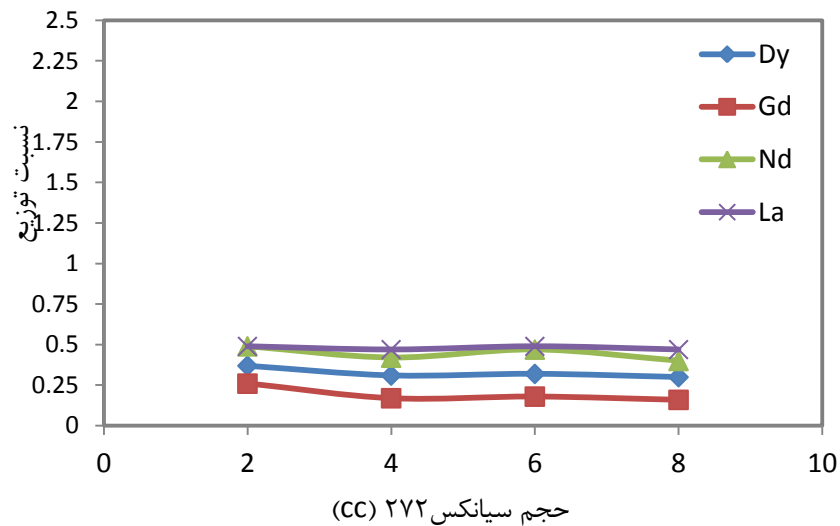
۴-۳-۱- بررسی هم افزایی سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ

از حلال‌های آلی سیانکس ۲۷۲ و HQ با غلظت ۰/۰۵ مولار در pH ۲ برای بررسی هم افزایی سیستم، در جدایش تفریقی عناصر نادر استفاده شد. به همین منظور، حجم‌های متفاوت از دو حلال آلی با حجم کل ۱۰ (ml) با یکدیگر مخلوط شد و با ۱۰ (ml) از فاز آبی به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای محیط (۲۵ درجه سانتیگراد) بهم زده شد. بعد از استخراج، فاز آبی از فاز آلی با قیف جداکننده جدا و آنالیز شد. نتایج محاسبات مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم استخراج دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر نسبت توزیع در شکل (۴-۱۹)، درصد استخراج در شکل (۴-۲۰) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۲۱) آمده است.

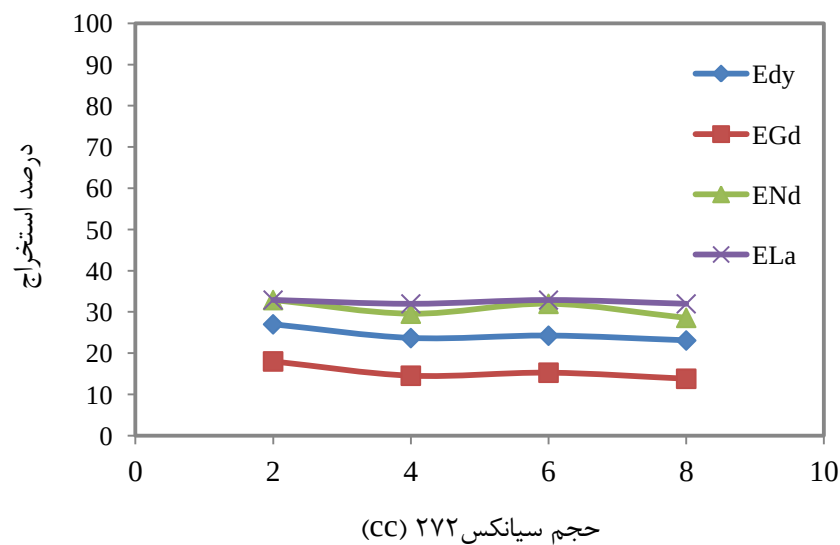
با توجه به نتایج جدول شکل (۴-۱۹) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر نسبت توزیع نتیجه‌گیری می‌شود که نسبت توزیع لانتانیم، نئودیمیم، دیسپروسیم و گادولینیم به ترتیب دارای بیشترین نسبت توزیع است، همچنین با تغییرات حجم حلال‌های آلی تغییرات قابل ملاحظه‌ای در نسبت توزیع عناصر نادر در این سیستم ترکیبی مشاهده نمی‌گردد. با ۲

(ml) از سیانکس ۲۷۲ و ۸ (ml) از HQ نسبت توزیع لانتانیم و نئودیمیم به بالاترین مقدار خود یعنی

۰/۴۹ می‌رسد.



شکل (۴-۱۹) تأثیر حجم‌های مختلف سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر نسبت توزیع.

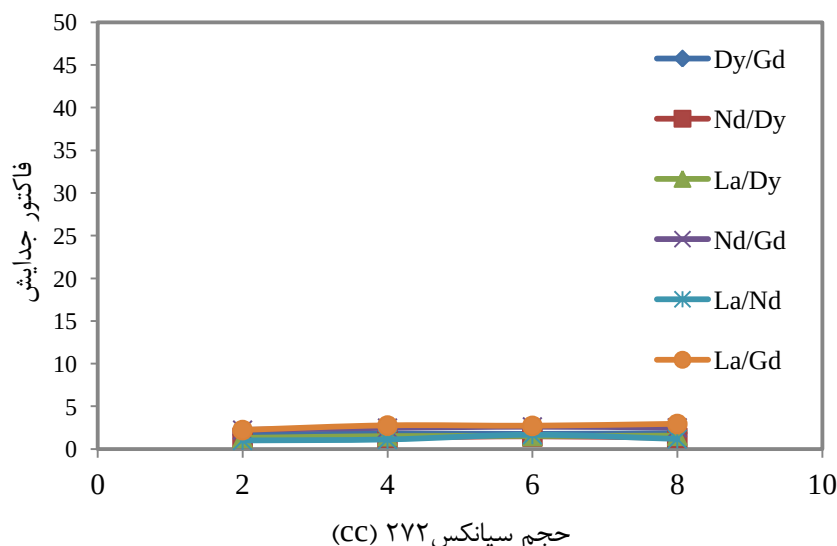


شکل (۴-۲۰) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر درصد استخراج.

با توجه به شکل (۴-۲۰) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و

HQ بر درصد استخراج به این نتیجه می‌توان دست یافت که بالاترین درصد استخراج لانتانیم،

نئودیمیم، دیسپروسیم و گادولینیم با این سیستم دوگانه (۲ ml) از سیانکس ۲۷۲ و ۸ ml) از HQ) به ترتیب ۸۹/۳۲، ۸۹/۳۲، ۲۷/۰۰ و ۱۸/۰۰ درصد است.



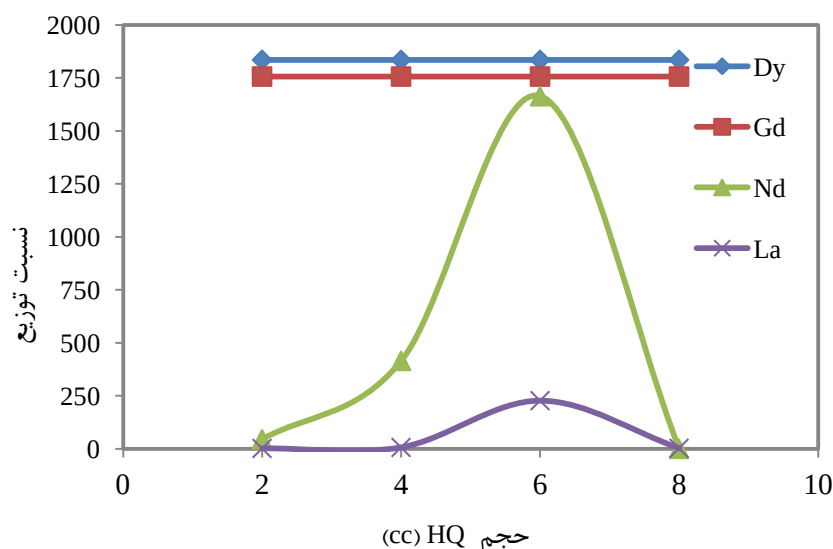
شکل (۴-۲۱) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر فاکتور جدایش.

با توجه به شکل (۴-۲۱) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر فاکتور جدایش به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که با تغییر حجم دو حلال آلی در این سیستم دوگانه، تغییرات فاکتور جدایش بسیار ناچیز است به طوری که این تغییرات قابل چشم پوشی است.

۴-۳-۲- بررسی هم افزایی سیستم دوگانه HQ و دپا

برای بررسی تأثیر هم افزایی سیستم دوگانه در جدایش تفریقی عناصر نادر، از حلال‌های آلی HQ و دپا با غلظت ۰/۰۵ مولار در pH ۱۲ استفاده شد. به همین منظور، حجم‌های مختلف از دو حلال آلی HQ و دپا به ترتیب ۲ ml + ۸ ml، ۴ ml + ۶ ml، ۶ ml + ۴ ml، ۸ ml + ۲ ml به مجموع ۱۰ ml برداشت شد و با ۱۰ ml از فاز آبی به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مخلوط گردید. بعد از استخراج فاز آبی از فاز آلی با قیف جداکننده جدا و

فاز آبی با دستگاه ICP آنالیز شد. نتایج مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر نسبت توزیع در شکل (۴-۲۲)، درصد استخراج در شکل (۴-۲۳) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۲۵) آمده است.

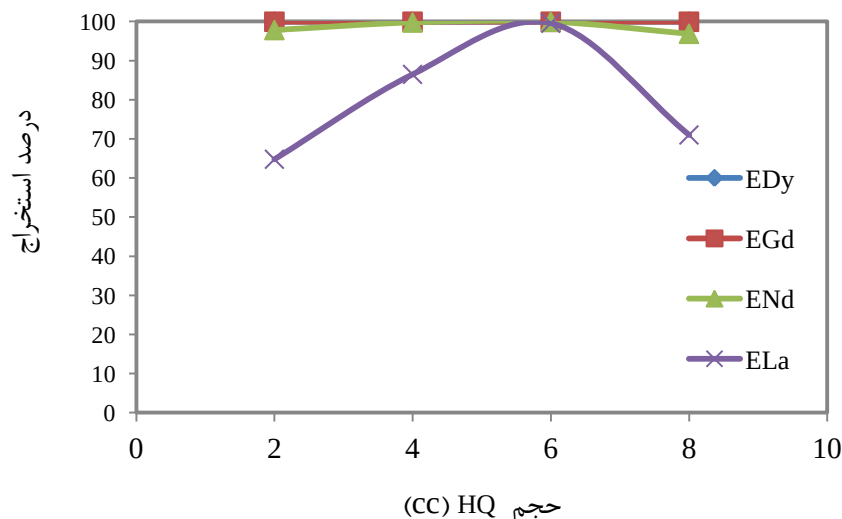


شکل (۴-۲۲) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر نسبت توزیع.

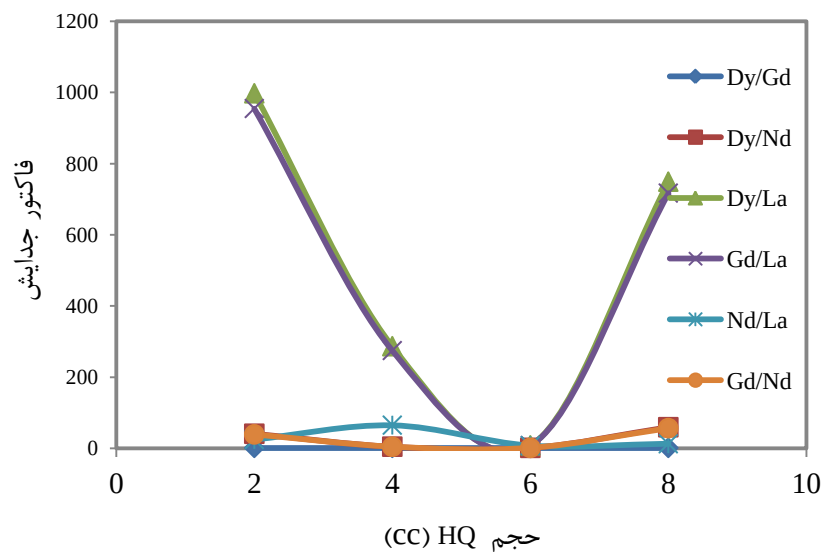
با توجه به شکل (۴-۲۲) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر نسبت توزیع به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که در این سیستم با تغییر دادن حجم دو حلال آلی تغییراتی در نسبت توزیع دو عنصر مانند دیسپروسیوم و گادولینیم مشاهده نمی‌شود اما تغییرات نسبت توزیع در مورد دو عنصر دیگر مانند نئودیمیم و لانتانیم قابل توجه است، بیشترین این تغییرات در حجم ۶ (ml) از HQ و ۴ (ml) از دپا مشاهده می‌شود، به طوری که تغییرات نسبت توزیع نئودیمیم نسبت به لانتانیم و دیگر عناصر نادر در این ترکیب از حجم‌های حلال آلی بیشترین است.

با توجه به شکل (۴-۲۳) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر درصد استخراج به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که در این سیستم دوگانه با تغییر دادن حجم دو حلال آلی تنها تغییراتی در درصد استخراج لانتانیم مشاهده می‌شود اما در مورد ۳ عنصر دیگر مانند

دیسپروسیم، گادولینیم و نئودیمیم هیچگونه تغییراتی در درصد استخراج (به علت بالابودن زیاد نسبت توزیع) مشاهده نمی‌گردد به عبارتی می‌توان گفت که تغییرات حجم دو حلال تاثیری بر درصد استخراج عناصر فوق به جز لانتانیم ندارد و تنها می‌توان با تغییر دادن حجم حلال‌های آلی در این سیستم دوگانه دیگر عناصر نادر را از لانتانیم جدا کرد. بررسی نتایج نشان می‌دهد که ترکیب حجم ۶ (ml) از HQ و ۴ (ml) از دپا می‌تواند به عنوان بهترین ترکیب حجمی برای جدایش تجمعی عناصر نادر در مرحله اولیه جدایش مورد استفاده قرار گیرد.



شکل (۴-۲۳) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر درصد استخراج.

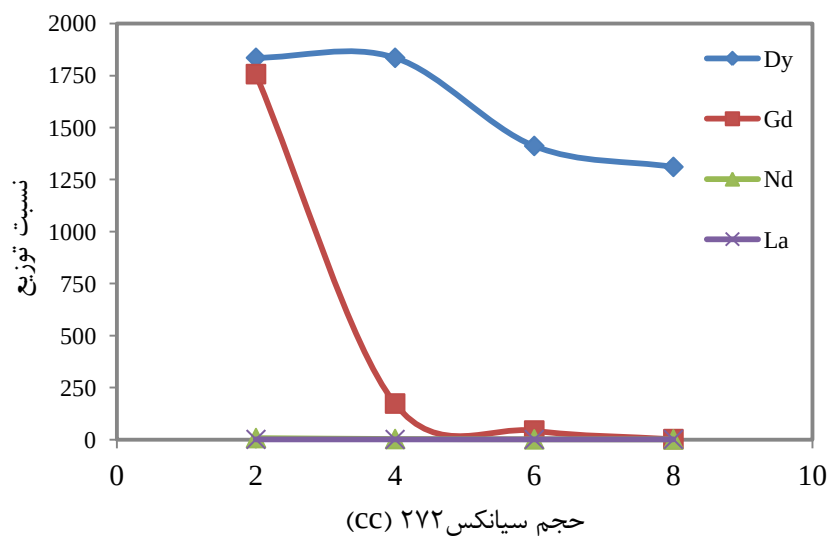


شکل (۴-۲۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر فاکتور جدایش.

با توجه به شکل (۴-۲۴) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر فاکتور جدایش به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که در این سیستم دوگانه با تغییر دادن حجم دو حلال آلی، تنها تغییراتی در فاکتور جدایش دیسپروسیم به لانتانیم و گادولینیم به لانتانیم مشاهده می‌شود. در نهایت بالاترین فاکتور جدایش دیسپروسیم و گادولینیم از لانتانیم در ترکیب ۲ (ml) از HQ و ۸ (ml) دپا بدست می‌آید.

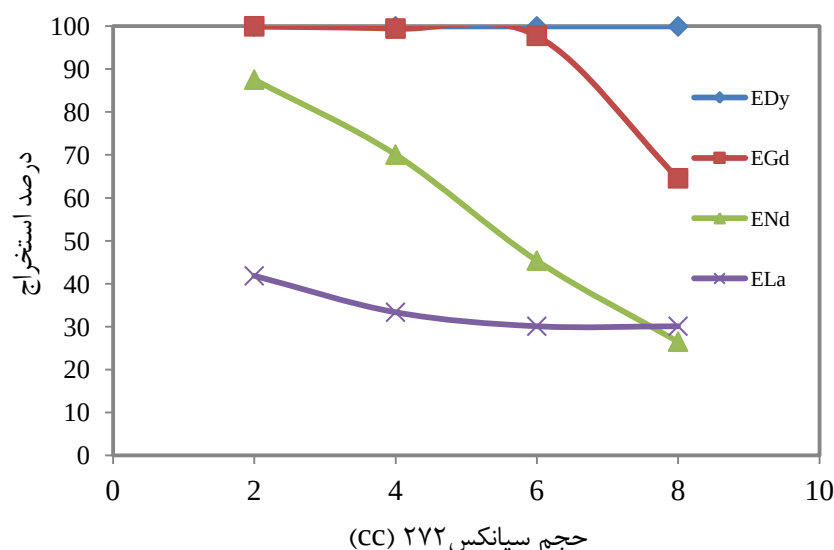
۴-۳-۳- بررسی هم افزایی سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا

همانند دیگر سیستم‌های استخراجی بالا (HQ و دپا) و (سیانکس ۲۷۲ و HQ)، حجم‌های مختلفی از سیستم استخراجی سیانکس ۲۷۲ و دپا تحت شرایط بهینه برای بررسی جدایش تفریقی عناصر نادر از همدیگر استفاده شد، به طوری که نتایج مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر نسبت توزیع در شکل (۴-۲۵)، درصد استخراج در شکل (۴-۲۶) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۲۷) آمده است.



شکل (۴-۲۵) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر نسبت توزیع.

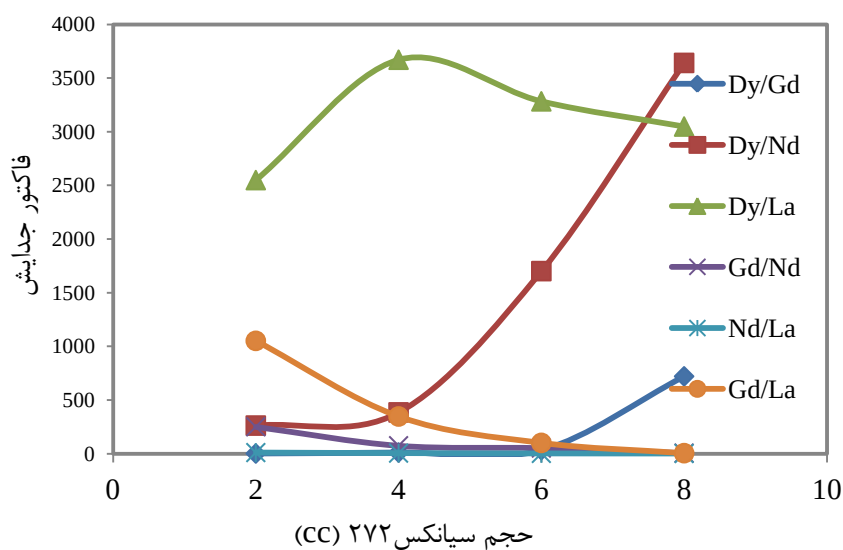
با توجه به شکل (۴-۲۵) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر نسبت توزیع به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که تغییرات حجم سیستم دوگانه بر نسبت توزیع دیسپروسیوم و گادولینیم تأثیرگذار است، اما تغییرات کاهشی نسبت توزیع گادولینیم با تغییرات حجم دو حلال آلی بسیار زیاد می‌باشد، به طوری که این نسبت با تغییر حجم سیانکس ۲۷۲ + دپا از ۲ (ml) + ۸ (ml) به ۸ (ml) + ۲ (ml) از ۱۷۵۶/۶۰ به ۱/۸۲ می‌رسد.



شکل (۴-۲۶) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر درصد استخراج.

با توجه به شکل (۴-۲۶) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر درصد استخراج به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که تغییرات حجم بر درصد استخراج عناصر نادر سنگین و سبک تأثیر گذار است. نسبت حجم ۲ (ml) از سیانکس ۲۷۲ و ۸ (ml) از دپا جدایش لانتانیم از دیگر عناصر انجام می‌گیرد و با افزایش حجم سیانکس ۲۷۲ به ۸ (ml) و کاهش حجم دپا به ۲ (ml) جدایش عناصر نادر سنگین از هم دیگر انجام می‌گیرد به عبارتی نسبت‌های مختلف این دو حلال آلی در جدایش تفریقی عناصر نادر بسیار تأثیر گذار است..

با توجه به شکل (۴-۲۷) مربوط به تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر فاکتور جدایش به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که مخلوط ۸ (ml) از سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) از دپا به خاطر فاکتور جدایش بالاتر، ترکیب مناسبی برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین است و فاکتورهای جدایش دیسپروسیم به گادولینیم و دیسپروسیم به نئودیمیم در این نسبت حجمی افزایش می‌یابند.



شکل (۴-۲۷) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر فاکتور جدایش.

۴-۴- مقایسه عملکردهای حلال‌های آلی به صورت منفرد و سیستم ترکیبی در

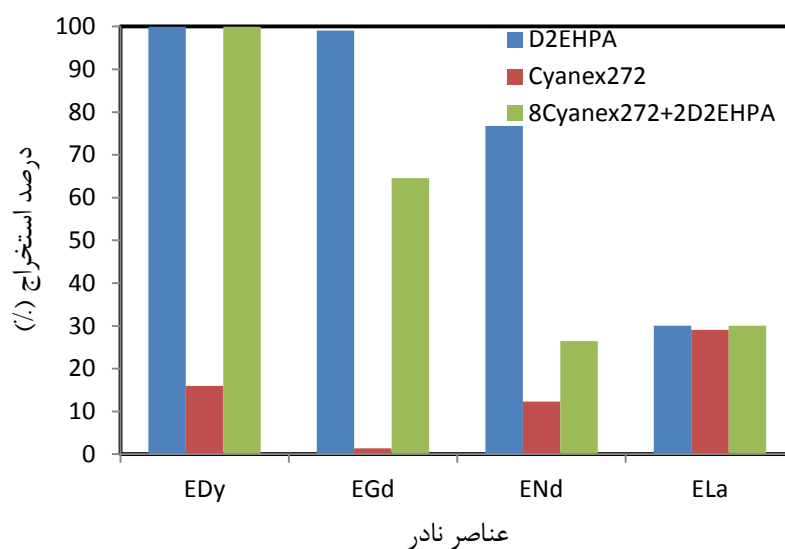
شرایط بهینه

از یک سری آزمایش‌هایی که در بالا با حلال‌های آلی دپا و سیانکس ۲۷۲ و HQ به صورت مجزا و سپس ترکیب دو به دو حلال‌های آلی (دپا و سیانکس ۲۷۲، دپا و HQ و سیانکس ۲۷۲ و HQ) انجام گرفت بهترین نتایج از هر آزمایش (منفرد و سیستم دوگانه) بر اساس درصد استخراج و فاکتور جدایش برای بررسی و مقایسه عملکرد جدایشی انتخاب گردید که در بخش‌های مختلف به آن اشاره خواهد شد.

۴-۴-۱- مقایسه عملکرد حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی

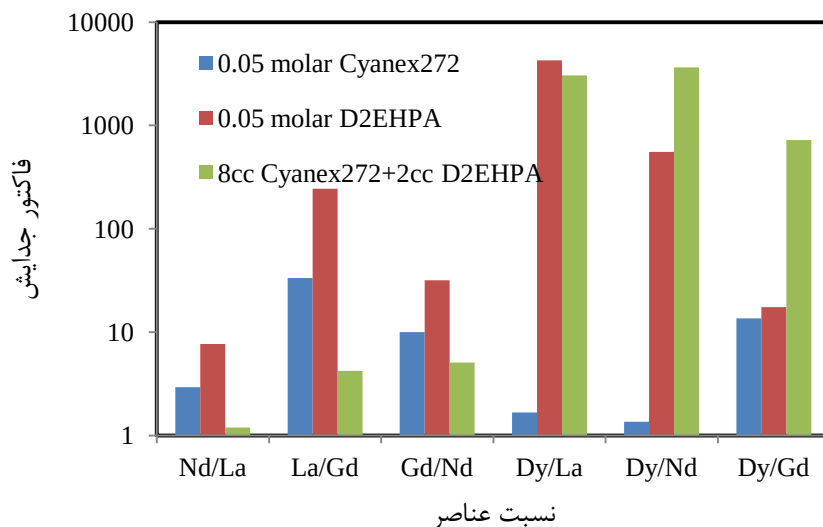
برای بررسی و مقایسه عملکرد جدایش تفریقی حلال‌های آلی به صورت منفرد و سیستم دوگانه، از بهترین نتایج انجام گرفته با حلال‌های آلی دپا و سیانکس ۲۷۲ به صورت مجزا و سیستم ترکیبی (دپا و سیانکس ۲۷۲) استفاده شد، پس از بررسی نتایج آزمایش‌های اولیه، غلظت ۰/۰۵ مولار و pH ۲

به عنوان غلظت و pH بهینه بر اساس فاکتور جدایش بهتر برای سیانکس ۲۷۲ و دپا انتخاب گردید. و برای سیستم ترکیبی مخلوط ۸ (ml) از سیانکس ۲۷۲ با ۲ (ml) از دپا به عنوان بهترین ترکیب حجمی بر اساس فاکتور جدایش انتخاب گردید. برای مقایسه بهترین نتایج بدست آمده از حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در مورد درصد استخراج در شکل (۴-۲۸) و فاکتور جدایش شکل (۴-۲۹) آمده است.



شکل (۴-۲۸) مقایسه درصد استخراج بین حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.

با توجه به شکل (۴-۲۸) مربوط به مقایسه درصد استخراج بین حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی به این نتیجه می‌توان رسید که دپا بیشترین و سیانکس ۲۷۲ کمترین درصد استخراج را در استخراج عناصر نادر دارا است و ترکیب دو حلال آلی می‌تواند درصد استخراج گادولینیم و نئودیمیم را نسبت به حلال دپا کاهش دهد به همین دلیل عملکرد جدایش تفریقی ترکیب دو حلال نسبت به دپا به خاطر کاهش دادن درصد استخراج گادولینیم و نئودیمیم، بهتر است.

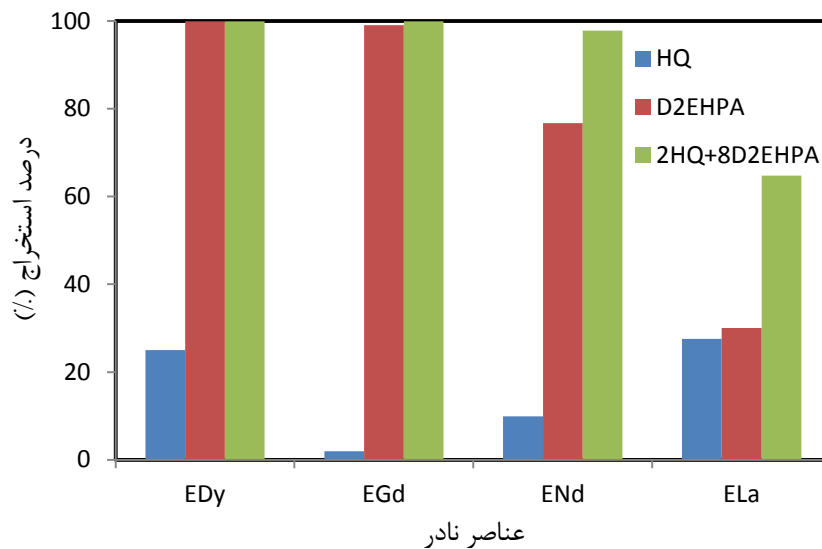


شکل (۴-۲۹) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.

با توجه به شکل (۴-۲۹) مربوط به مقایسه فاکتورهای جدایش بین حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی به این نتیجه می‌توان رسید که فاکتور جدایش عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲ نسبتاً پایین است و فاکتور جدایش عناصر نادر با دپا نسبت به سیانکس ۲۷۲ و ترکیب دو حلال بالا است اما به خاطر درصد استخراج بالای عناصر نادر با دپا، سیستم استخراجی مخلوط دو حلال می‌تواند برای جدایش تفریقی عناصر نادر از همدیگر استفاده شود.

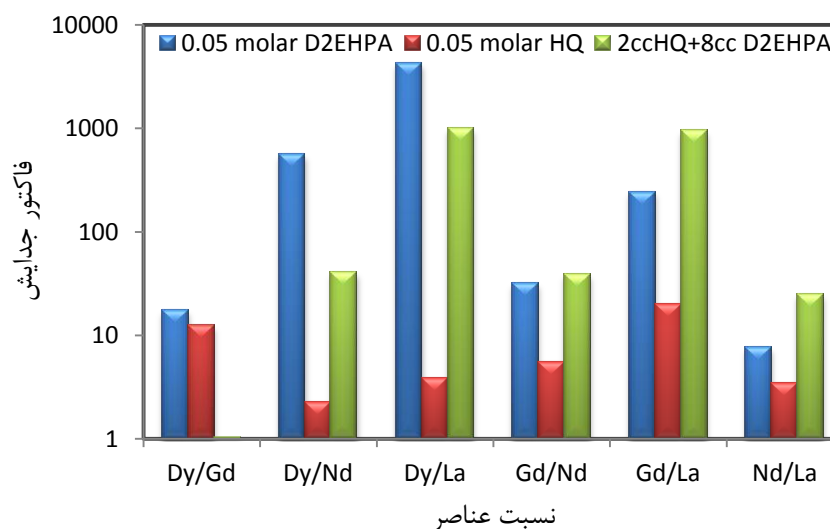
۴-۴-۲-مقایسه عملکرد حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی

برای بررسی و مقایسه عملکرد جدایش تفریقی حلال‌های آلی به صورت منفرد و سیستم دوگانه، از بهترین نتایج انجام گرفته با حلال‌های آلی دپا و HQ به صورت مجزا و سیستم ترکیبی (دپا و HQ) استفاده شد، پس از بررسی نتایج آزمایش‌های اولیه، بر اساس فاکتور جدایش بهتر، غلظت ۰/۰۵ مولار و pH ۲ به عنوان غلظت و pH بهینه برای HQ و دپا انتخاب گردید. برای سیستم ترکیبی نیز بر اساس فاکتور جدایش بهتر، مخلوط ۸ (ml) از دپا با ۲ (ml) از HQ به عنوان بهترین ترکیب حجمی انتخاب گردید. برای بررسی و مقایسه، بهترین نتایج بدست آمده از حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در مورد درصد استخراج در شکل (۴-۳۰) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۳۱) آمده است.



شکل (۴-۳) مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.

با توجه به شکل (۴-۳) مربوط به مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی به این نتیجه می‌توان دست یافت که HQ کمترین و ترکیب دو حلال بیشترین درصد استخراج را داراست، به عبارتی می‌توان گفت که ترکیب ۸ (ml) از دپا با ۲ (ml) از HQ توانسته است خواص جدایش تجمعی عناصر نادر را در جدایش عناصر به عنوان یک محصول جنبی از محلول اولیه لیچینگ افزایش دهد.

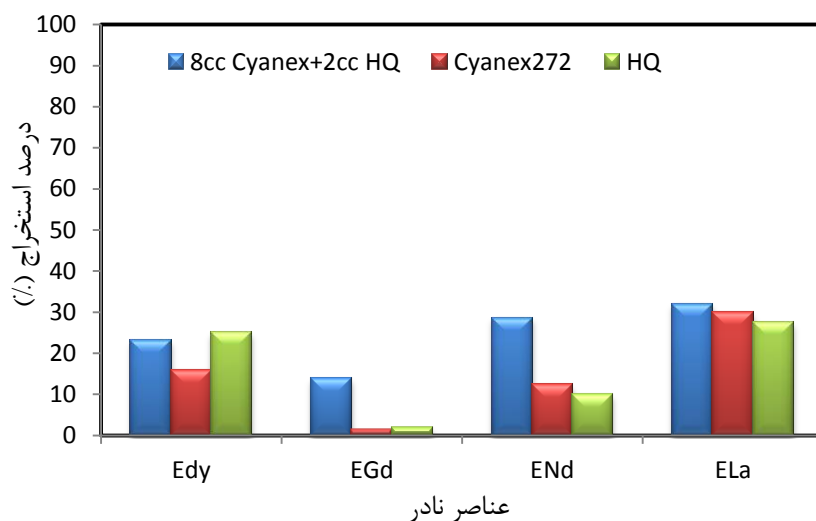


شکل (۴-۳۱) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه.

با توجه به شکل (۴-۳۱) مربوط به مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی به این نتیجه مهم دست یافت که HQ دارای کمترین فاکتور جدایش نسبت به حلال آلی دپا و سیستم ترکیبی ۸ (ml) دپا و ۲ (ml) HQ است. در جدایش بعضی از عناصر مانند Gd/La، Nd/La و Nd/Gd سیستم ترکیبی حلال‌های آلی دپا و HQ بهتر از دپا عمل می‌کند، اما در جدایش Dy/Gd، Dy/La و Dy/Nd حلال آلی دپا بهتر از سیستم ترکیبی عمل می‌کند.

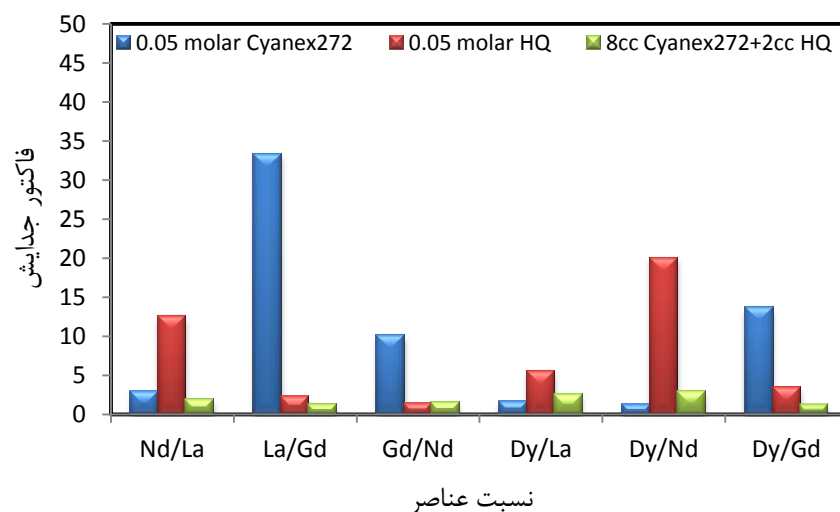
۴-۴-۳-مقایسه عملکرد حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی

همانند موارد بالا، ابتدا شرایط بهینه غلظت و pH، برای دو حلال آلی HQ و سیانکس ۲۷۲ بدست آمد، سپس ۱۰ (ml) از دو حلال آلی با حجم‌های مختلف با یکدیگر مخلوط و با ۱۰ (ml) از فاز آبی به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی برای استخراج عناصر نادر استفاده شد. برای مقایسه بهترین نتایج بدست آمده از حلال‌های آلی سیانکس ۲۷۲، HQ و سیستم ترکیبی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) HQ در مورد درصد استخراج در شکل (۴-۳۲) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۳۳) آمده است. با توجه به شکل (۴-۳۲) مربوط به مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی سیانکس ۲۷۲، HQ و سیستم ترکیبی به این نتیجه مهم دست یافت که ترکیب دو حلال درصد استخراج را افزایش داده است ولی اما عملکرد استخراجی سیانکس ۲۷۲ نسبت به HQ و سیستم ترکیبی، به علت اختلاف زیادتر درصد استخراج در جدایش تفریقی عناصر نادر بهتر شناخته می‌شود.



شکل (۴-۳۲) مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی.

با توجه به شکل (۴-۳۳) مربوط به مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی به این نتیجه می‌توان دست یافت که فاکتور جدایش سیانکس ۲۷۲ و HQ نسبت به سیستم ترکیبی دارای عملکرد جدایشی بهتری هستند. بنابراین سیانکس ۲۷۲ و HQ به تنهایی می‌توانند در جدایش تفریقی عناصر نادر مورد استفاده قرار گیرند، به عبارتی سیستم ترکیبی جدایش تجمعی عناصر نادر را افزایش داده است.



شکل (۴-۳۳) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی.

۴-۵- بررسی تأثیر عوامل کمپلکس‌ساز در استخراج و جدایش عناصر نادر

در این قسمت برای بررسی تأثیر عوامل کمپلکس‌ساز در جدایش تفریقی عناصر نادر از دو عامل کمپلکس‌ساز با غلظت‌های متفاوت به نام‌های اسید لاکتیک و اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) در سیستم‌های مختلف (دوگانه و منفرد) استفاده شد.

۴-۵-۱- بررسی تأثیر غلظت اسید لاکتیک در بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر

به منظور بررسی تأثیر عوامل کمپلکس‌ساز در بهبود جدایش تفریقی، ۲ (ml) از اسید لاکتیک با غلظت‌های مختلف ۱، ۰/۸، ۰/۶، و ۰/۴ مولار به ۸ (ml) محلول سنتتیک اضافه شد تا حجم کلی فاز آبی به ۱۰ (ml) برسد، سپس ۱۰ (ml) از بهترین ترکیب حجمی فاز آلی به آن اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط با همزن مغناطیسی مورد استخراج قرار گرفت.

۴-۵-۱-۱- بررسی تأثیر غلظت اسید لاکتیک در بهبود جدایش تفریقی سیستم دوگانه

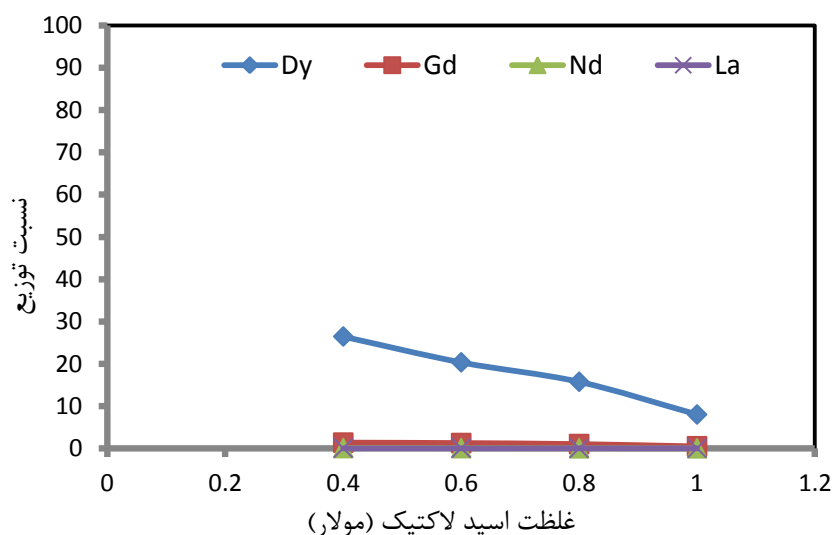
سیانکس ۲۷۲ و دپا

شرایط انجام آزمایش برای استخراج عناصر نادر با استفاده از عوامل کمپلکس‌ساز مانند اسید لاکتیک به این صورت بوده است که ۲ (ml) از اسید لاکتیک با غلظت‌های مختلف به ۸ (ml) از محلول سنتتیک با pH ۲ اضافه شد و سپس با ۸ (ml) از سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) از دپا به عنوان بهترین ترکیب فاز آلی مخلوط گردید و در دمای محیط به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی مورد استخراج قرار گرفت، در نهایت پس از استخراج، فاز آبی از فاز آلی با قیف جداکننده جدا و مورد آنالیز

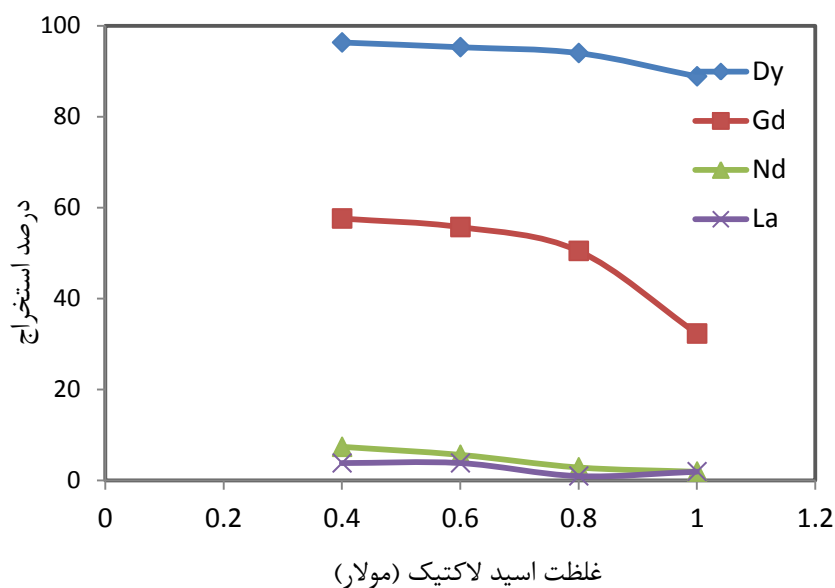
قرار گرفت به طوری که نتایج تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع در شکل (۴-۳۴)، درصد استخراج در شکل (۴-۳۵) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۳۶) آمده است.

با توجه به شکل (۴-۳۴) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا مشاهده می‌شود که افزایش غلظت اسید لاکتیک بیشترین تأثیر را بر نسبت توزیع دیسپروسیم می‌گذارد به طوری که افزودن ۲ (ml) اسید لاکتیک با غلظت ۰/۴ و ۱ به ترتیب نسبت توزیع دیسپروسیم را از ۲۶/۴۶ به ۸/۰۲ کاهش می‌دهد. افزودن غلظت اسید لاکتیک، نسبت توزیع گادولینیم را نیز تا حدی کاهش می‌دهد اما بر نسبت توزیع لانتانیم و نئودیمیم کمترین تأثیر را در بر دارد.

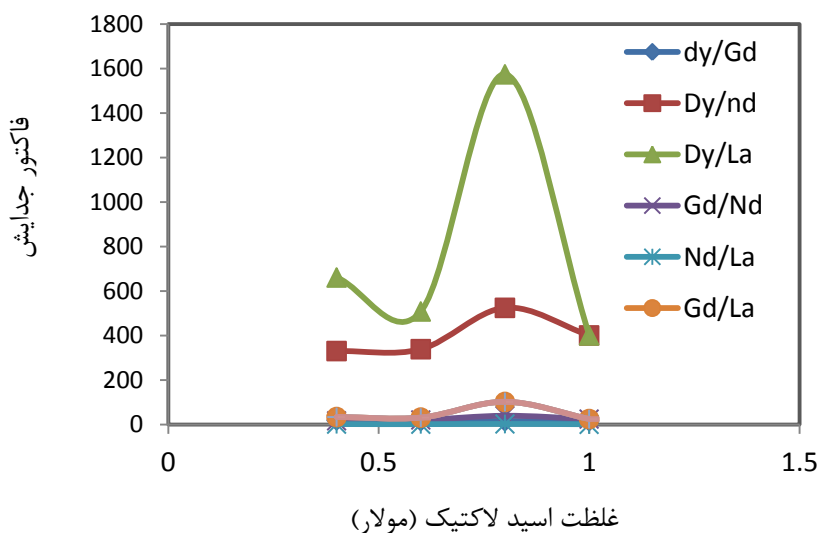
با توجه به شکل (۴-۳۵) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا مشاهده می‌شود که افزایش غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر مورد مطالعه تأثیر کاهشی می‌گذارد.



شکل (۴-۳۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.



شکل (۳۵-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.



شکل (۳۶-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.

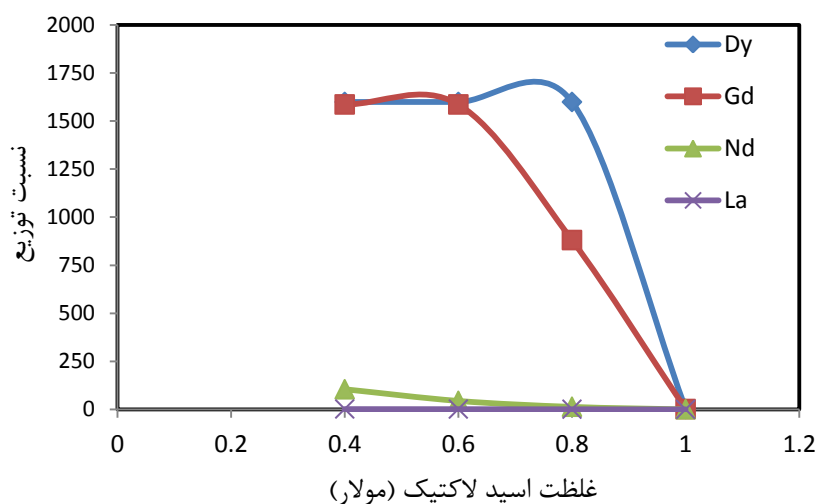
با توجه به شکل (۳۶-۴) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک در فاکتور جدایش سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا مشاهده می‌شود که غلظت ۰/۸ مولار از اسید لاکتیک دارای عملکرد بهتری از

نظر فاکتور جدایش است، به طوری که فاکتور جدایش دیسپروسیم به لانتانیم و دیسپروسیم به نئودیمیم به ترتیب به ۱۵۷۵/۰۰ و ۵۲۵/۰۰ می‌رسند.

۴-۵-۱-۲- بررسی تأثیر غلظت اسید لاکتیک در بهبود جدایش تفریقی سیستم دپا و

هیدروکسی کوبنولین

شرایط انجام این آزمایش برای استخراج عناصر نادر با استفاده از عوامل کمپلکس‌ساز (اسید لاکتیک) همانند شرایط آزمایش سیستم ترکیبی (۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و (۲ ml) دپا بوده است با این تفاوت که در این قسمت از ۸ ml) دپا و ۲ ml) HQ به عنوان سیستم استخراج کننده ترکیبی استفاده شده است. نتایج تأثیر غلظت های متفاوت از اسید لاکتیک در سیستم ترکیبی (۸ ml) دپا و ۲ ml) HQ بر نسبت توزیع در شکل (۴-۳۷)، درصد استخراج در شکل (۴-۳۷) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۳۷) آمده است.



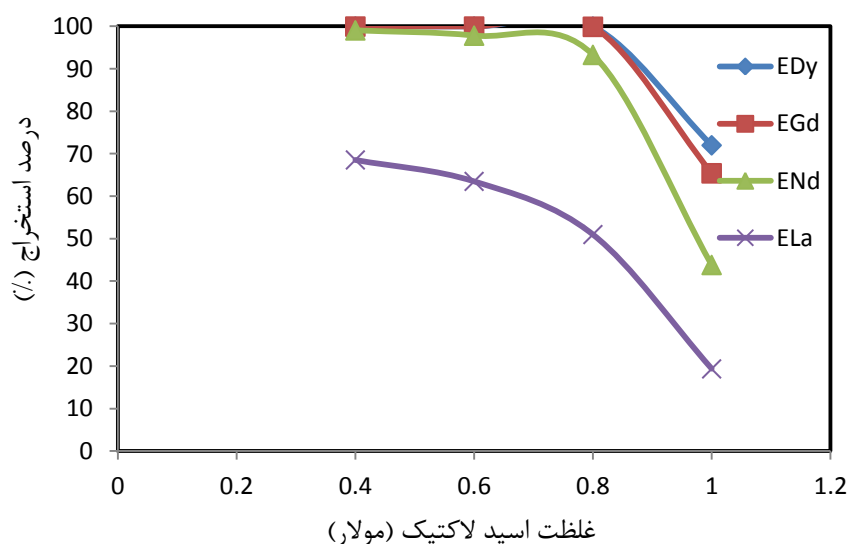
شکل (۴-۳۷) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم HQ و دپا.

با توجه به شکل (۴-۳۷) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک در سیستم دوگانه (۸ ml) دپا و ۲ ml) HQ بر نسبت توزیع مشاهده می‌شود که در غلظت‌های بالا از اسید لاکتیک، نسبت‌های

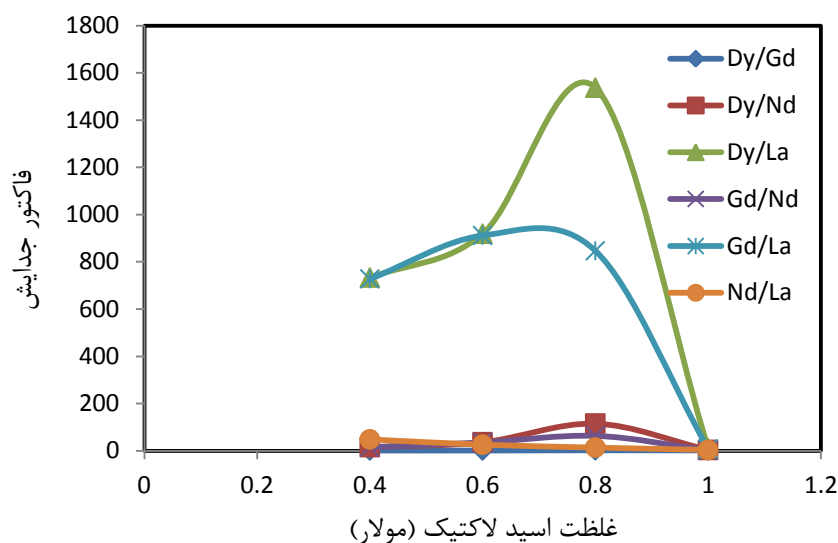
توزیع عناصر دیسپروسیم و گادولینیم به شدت کاهش می‌یابند، به طوری که با افزایش غلظت اسید لاکتیک از ۰/۶ به ۱ مولار نسبت های توزیع دیسپروسیم از ۱۵۹۸/۹۰ به ۲/۵۷ و گادولینیم از ۱۵۸۵/۹۰ به ۱/۸۹ می‌رسند.

با توجه به شکل (۴-۳۸) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم HQ و دپا مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اسید لاکتیک از ۰/۸ تا ۱ مولار، بر درصد استخراج عناصر نادر به خصوص نئودیمیم تأثیر کاهشی بیشتری دارد به طوری که درصد استخراج آن از ۹۳/۲۹ به ۴۳/۸۲ درصد کاهش می‌یابد.

با توجه به شکل (۴-۳۹) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم HQ و دپا مشاهده می‌شود که غلظت ۰/۸ مولار از اسید لاکتیک بر فاکتورهای جدایش دیسپروسیم به لانتانیم و گادولینیم به لانتانیم بیشترین تأثیر را دارد.



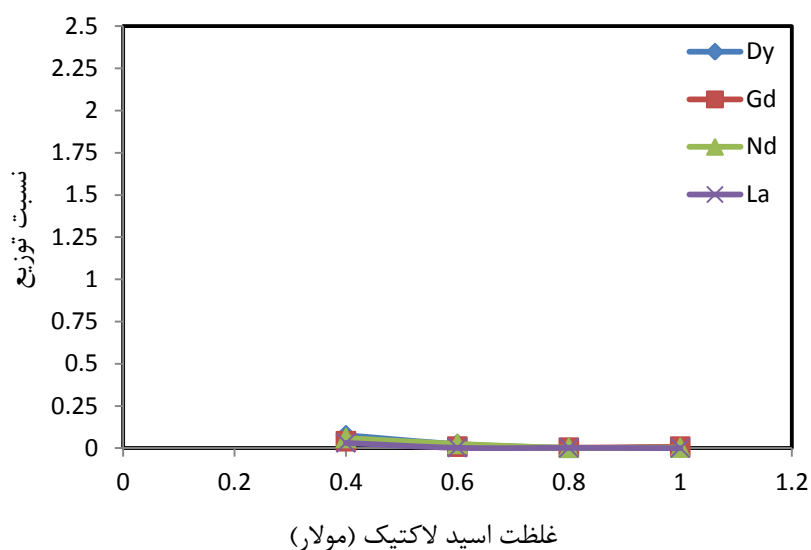
شکل (۴-۳۸) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم HQ و دپا.



شکل (۴-۳۹) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش در سیستم HQ و دپا.

۴-۵-۱-۳- بررسی تأثیر غلظت اسید لاکتیک در بهبود جدایش تفریقی با سیانکس ۲۷۲

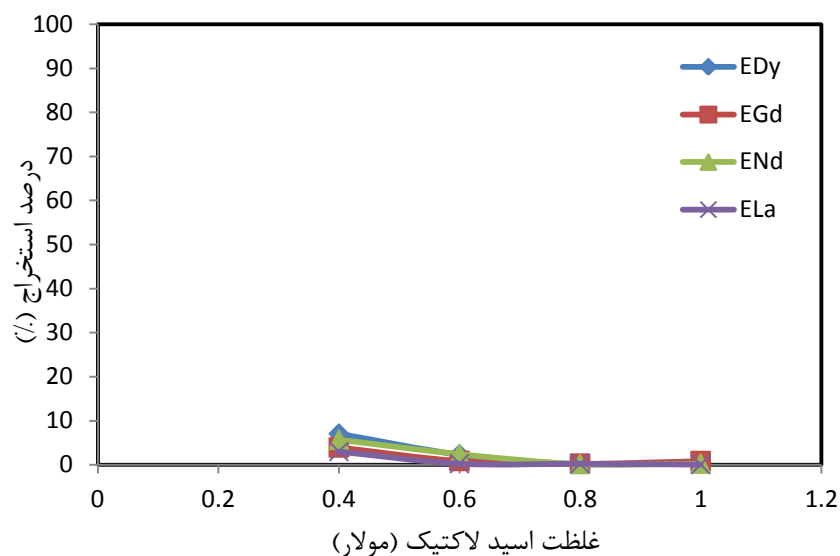
شرایط افزودن اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس ساز همانند آزمایش سیستم دوگانه (۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا) بوده است با این تفاوت که در این قسمت تنها از سیانکس ۲۷۲ به عنوان حلال آلی استفاده شده است. نتایج تأثیر غلظت‌های متفاوت از اسید لاکتیک با سیانکس ۲۷۲ بر نسبت توزیع عناصر نادر در شکل (۴-۴۰)، درصد استخراج در شکل (۴-۴۱) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۴۲) آمده است.



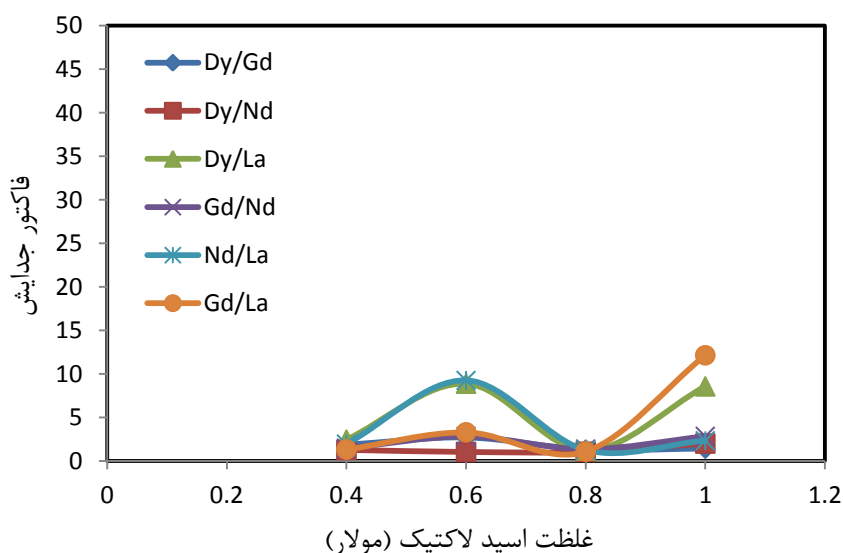
شکل (۴-۴۰) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲.

با توجه به شکل (۴-۴۰) مربوط به تأثیر غلظت‌های مختلف از اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲ می‌توان مشاهده کرد که با افزایش غلظت اسید لاکتیک، تغییر خاصی بر روی نسبت‌های توزیع ۴ عنصر مشاهده نمی‌شود به طوری که عمل استخراج و جدایش تفریقی عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲ انجام گیرد. نزدیک بودن نسبت‌های توزیع (در اثر افزودن اسید لاکتیک) عناصر نادر به همدیگر، عملاً باعث می‌شود تا اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز تأثیری در این جدایش نداشته باشد.

با توجه به شکل (۴-۴۱) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲ می‌توان مشاهده کرد که به علت پایین بودن نسبت‌های توزیع عناصر نادر، درصد‌های استخراج آن‌ها نیز بسیار پایین است و افزودن اسید لاکتیک باعث کاهش شدید درصد استخراج و عدم جدایش تفریقی بوسیله سیانکس ۲۷۲ شده است.



شکل (۴-۴۱) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲.

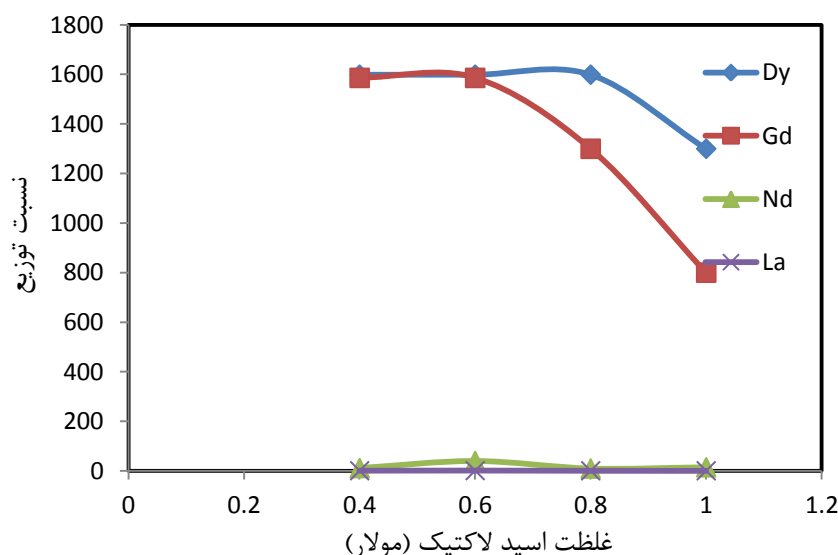


شکل (۴-۴۲) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲.

با توجه به شکل (۴-۴۲) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲ می‌توان مشاهده کرد که در غلظت ۱ مولار از اسید لاکتیک فاکتور جدایش بین عناصر نادر بهبود می‌یابد. اما به علت پایین بودن درصدهای استخراج عناصر نادر، در عمل برای جدایش تفریقی عناصر نادر استفاده از این ترکیب دلایل توجیه اقتصادی ندارد.

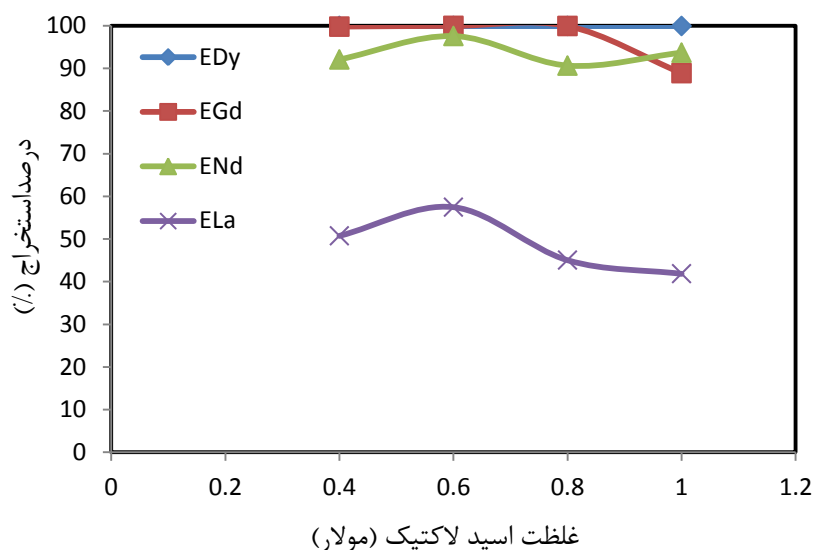
۴-۵-۱-۴- بررسی تأثیر غلظت اسید لاکتیک در بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر با دپا

شرایط استفاده از اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز در بهبود جدایش تفریقی، همانند شرایط آزمایش سیستم دوگانه (۸ ml) از سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) از دپا بوده است با این تفاوت که در این قسمت از حلال آلی دپا به تنهایی استفاده شده است. نتایج تأثیر غلظت‌های مختلف از اسید لاکتیک با دپا بر نسبت توزیع در شکل (۴-۴۳)، درصد استخراج در شکل (۴-۴۴) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۴۵) آمده است.



شکل (۴-۴۳) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با دپا.

با توجه به شکل (۴-۴۳) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با دپا می‌توان مشاهده کرد که نسبت‌های توزیع گادولینیم و دیسپروسیم با افزایش غلظت اسید لاکتیک به شدت کاهش می‌یابند، اما تغییرات نسبت توزیع دیگر عناصر نادر مانند نئودیمیم و لانتانیم با افزایش غلظت اسید لاکتیک ناچیز می‌باشد.



شکل (۴۴-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج با دپا.

با توجه به شکل (۴۴-۴) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج با دپا می‌توان مشاهده کرد که تغییرات غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج دیسپروسیم تأثیری ندارد و ۹۹/۹۴ درصد است. افزایش غلظت اسید لاکتیک از ۰/۸ تا ۱ مولار تنها باعث کاهش چشمگیر درصد استخراج گادولینیم شده است.

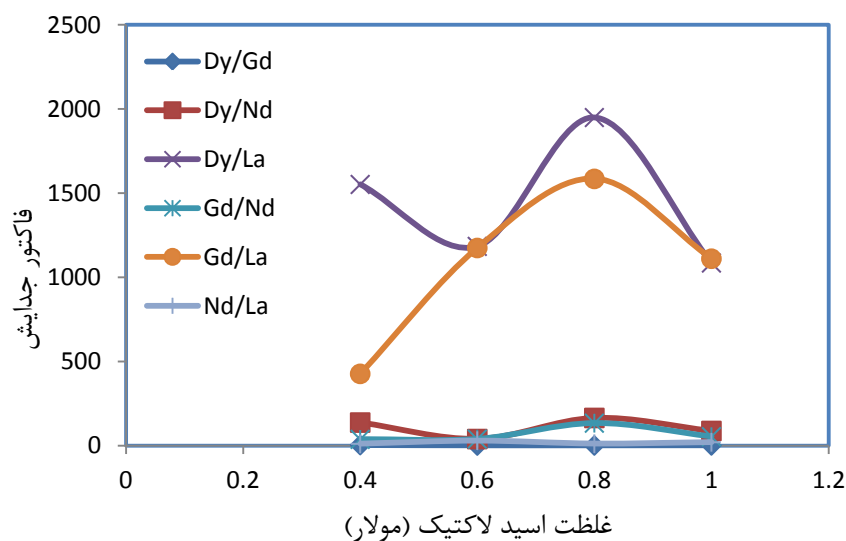
با توجه به شکل (۴۵-۴) مربوط به تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر با دپا می‌توان مشاهده کرد که در غلظت ۰/۸ مولار از اسید لاکتیک بهترین فاکتور جدایش برای جدایش دیسپروسیم و گادولینیم از لانتانیم بدست می‌آید.

۴-۵-۲- بررسی تأثیر غلظت EDTA در جدایش تفریقی سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و

دپا

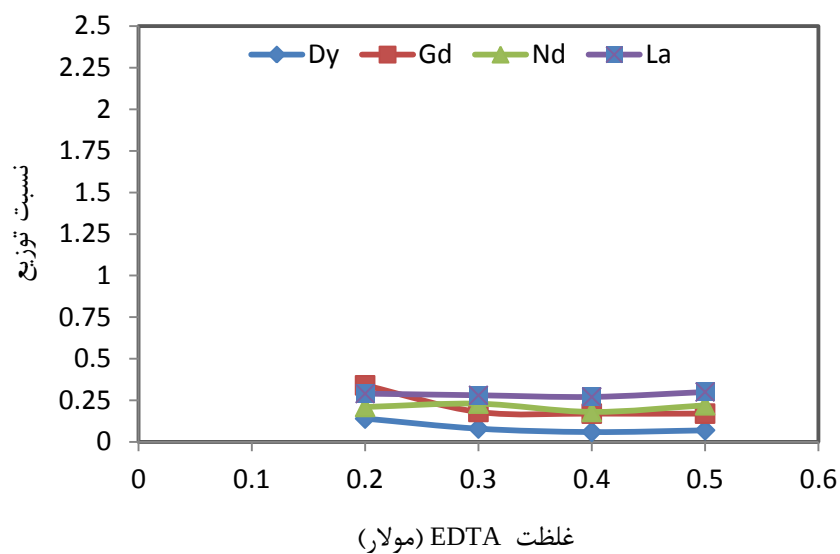
به منظور بررسی تأثیر عوامل کمپلکس‌ساز در بهبود فاکتور جدایش، ۲ (ml) از EDTA با غلظت‌های مختلف ۰/۵، ۰/۴، ۰/۳، و ۰/۲ مولار به ۸ (ml) محلول سنتتیک اضافه شد تا حجم کلی فاز آبی به ۱۰ (ml) برسد. سپس ۱۰ (ml) فاز آلی (مخلوط ۸ (ml) از حلال آلی سیانکس ۲۷۲ و ۲

(ml) از حلال آلی دپا) به عنوان بهترین سیستم دوگانه، به فاز آبی اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با همزن مغناطیسی مورد استخراج قرار گرفت. نتایج تأثیر غلظت EDTA در سیستم دوگانه بر نسبت توزیع در شکل (۴-۴۶)، درصد استخراج در شکل (۴-۴۷) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۴۸) آمده است.

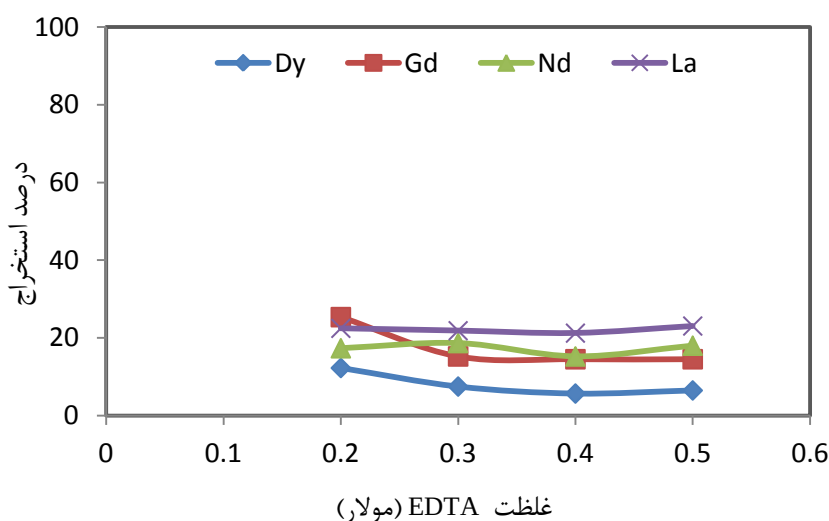


شکل (۴-۴۵) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش با دپا.

با توجه به شکل (۴-۴۶) مربوط به تأثیر غلظت EDTA بر نسبت توزیع در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که افزودن EDTA باعث کاهش شدید نسبت‌های توزیع عناصر شده است به عبارتی این احتمال می‌رود که عمل ماسک شدن عناصر نادر با افزودن EDTA صورت گرفته باشد.

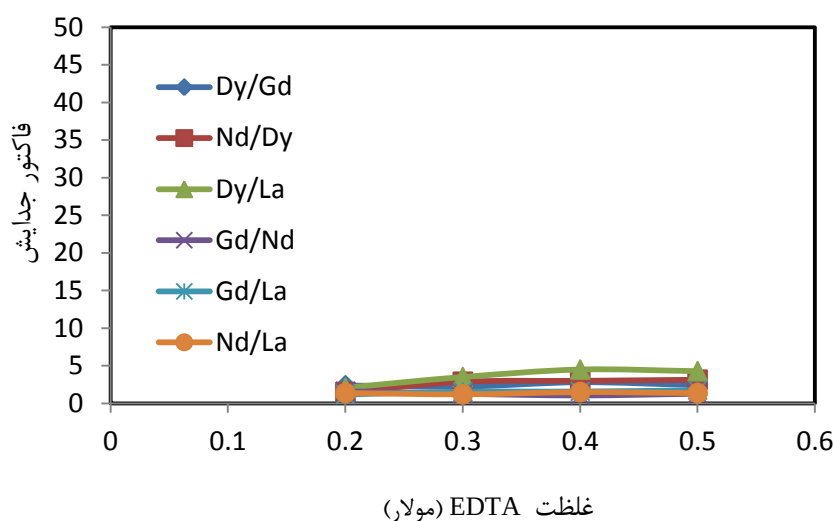


شکل (۴-۴۶) تأثیر غلظت EDTA بر نسبت توزیع در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.



شکل (۴-۴۷) تأثیر غلظت EDTA بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.

با توجه به شکل (۴-۴۷) مربوط به تأثیر غلظت EDTA بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که افزودن EDTA، بیشترین تأثیر کاهشی را به بر درصدهای استخراج عناصر دیسپروسیوم و گادولینیم می‌گذارد به طوری که با اضافه شدن EDTA عمل ماسک شدن عناصر نادر سنگین نسبت به سبک نسبت به حالتی که عامل کمپلکس‌ساز استفاده نمی‌شود، بیشتر است (Wang et al., 2004).



شکل (۴-۴) تأثیر غلظت EDTA بر فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا.

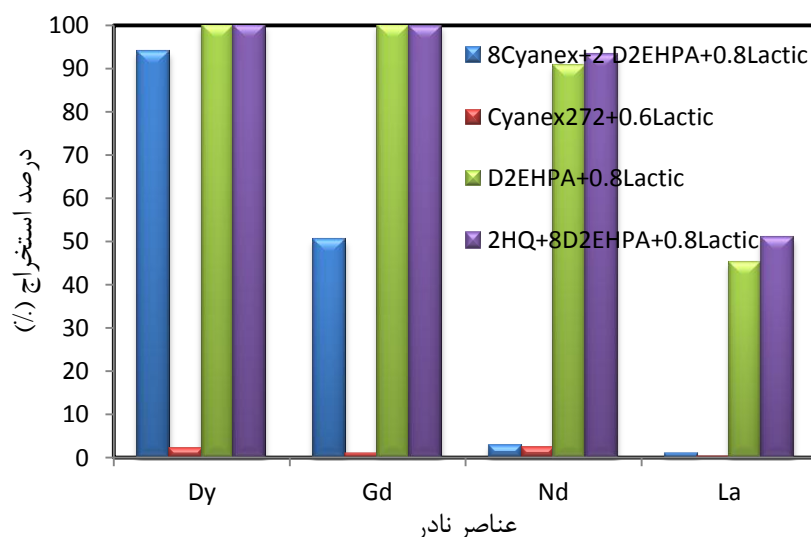
با توجه به شکل (۴-۴) مربوط به تأثیر غلظت‌های مختلف EDTA بر فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که افزایش غلظت EDTA بیشترین تأثیر افزایشی را بر فاکتورهای جدایش دیسپروسیم به لانتانیم و دیسپروسیم به نئودیمیم می‌گذارد، به طوری که با اضافه شدن غلظت EDTA از ۰/۲ تا ۰/۵ مولار فاکتورهای جدایش دیسپروسیم به لانتانیم و دیسپروسیم به نئودیمیم به ترتیب از ۲/۰۲ به ۴/۲۸ و از ۱/۵۰ به ۳/۱۴ افزایش می‌یابد.

۴-۶- مقایسه تأثیر اسید لاکتیک در بهبود جدایش تفریقی سیستم‌های

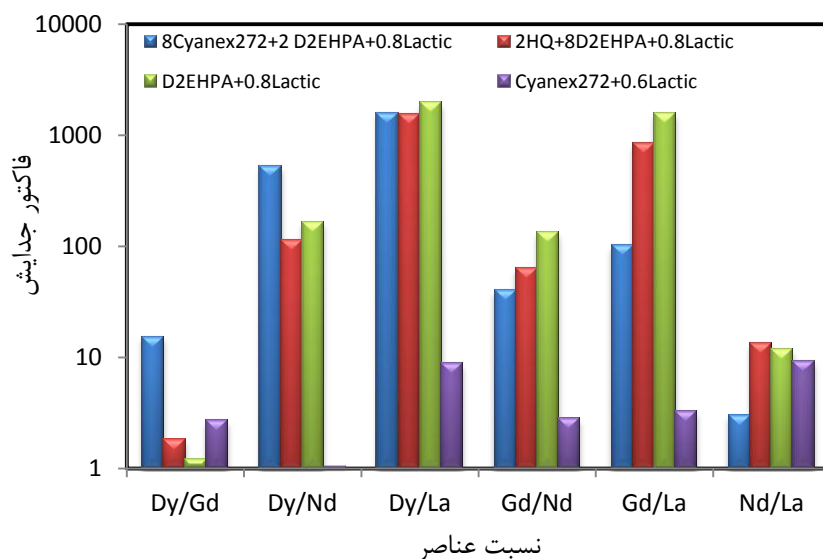
مختلف

در این قسمت سعی شده است برای مقایسه، بهترین نتایج استفاده از اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز در بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر در سیستم‌های مختلف ((۱۰ ml) دپا، ۱۰ ml) سیانکس ۲۷۲، ۲۰ ml) HQ و ۸ ml) دپا و ۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ ml) دپا ((مورد

بررسی قرار گیرد، به همین دلیل برای مقایسه، بهترین نتایج از درصدهای استخراج استفاده از اسید لاکتیک در سیستم‌های مختلف در شکل (۴-۴۹) و فاکتورهای جدایش در شکل (۴-۵۰) آمده است. با توجه به شکل (۴-۴۹) مربوط به مقایسه بهترین نتایج درصد استخراج سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ترکیب ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار بهترین ترکیب بوده است و توانسته است بین درصد استخراج عناصر نادر مورد مطالعه، تا حدی فاصله بیاندازد، به عبارتی جدایش تفریقی عناصر نادر در این سیستم تا حد زیادی نسبت به سایر سیستم‌ها و استخراج کننده‌ها افزایش یافته است. به خاطر درصد استخراج بالا و نزدیک به هم دیسپروسیم، گادولینیم و نئودیمیم در سیستم‌های استخراج ۲ (ml) HQ و ۸ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار و دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۱ مولار از عملکرد جدایش تفریقی خوبی برخوردار نمی‌باشند. سیستم ۱۰ (ml) سیانکس ۲۷۲ به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۶ مولار، به خاطر پایین بودن بیش از حد درصد استخراج دارای عملکرد جدایش منطقی و اقتصادی نمی‌باشد.

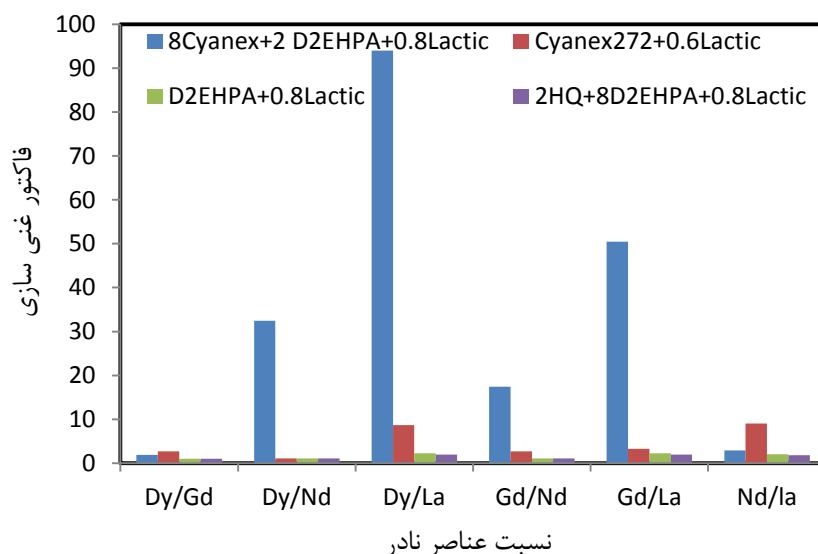


شکل (۴-۴۹) مقایسه بهترین نتایج از درصد استخراج سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک.



شکل (۴-۵) مقایسه بهترین نتایج از فاکتورهای جدایش سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک.

با توجه به شکل (۴-۵) مربوط به مقایسه بهترین نتایج فاکتورهای جدایش سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک نتیجه‌گیری می‌شود که ترکیب ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار در مورد فاکتورهای جدایش دیسپروسیم به گادولینیم و دیسپروسیم به نئودیمیم نسبت به سایر سیستم‌ها بهتر عمل می‌کند. فاکتورهای جدایش عناصر نادر در دو سیستم ۲ (ml) HQ و ۸ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار و ۱۰ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۱ مولار) به خاطر نزدیک بودن درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم و نئودیمیم به هم نزدیک است. فاکتورهای جدایش دیسپروسیم به لانتانیم، گادولینیم به نئودیمیم، گادولینیم به لانتانیم و نئودیمیم به لانتانیم در سیستم ۱۰ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار از بیشترین مقدار برخوردار است. سیستم ۱۰ (ml) سیانکس ۲۷۲ به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۶ مولار به خاطر پایین بودن فاکتور جدایش تمام عناصر از عملکرد جدایش تفریقی بسیار پایینی برخوردار است. برای مقایسه و تصمیم‌گیری بهتر در مورد عملکرد جدایش تفریقی سیستم‌های فوق از فاکتور دیگری به نام فاکتور غنی سازی استفاده شد که نتایج آن در شکل (۴-۵) آمده است.

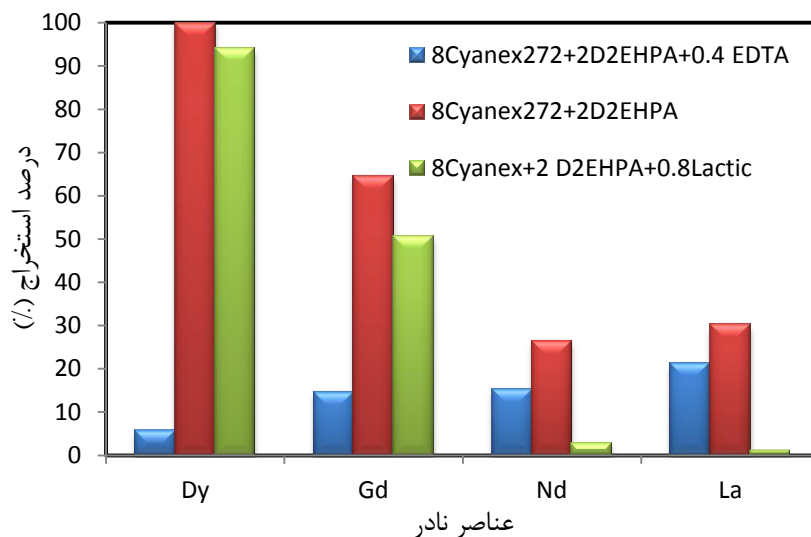


شکل (۴-۵۱) مقایسه فاکتورهای غنی سازی سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک.

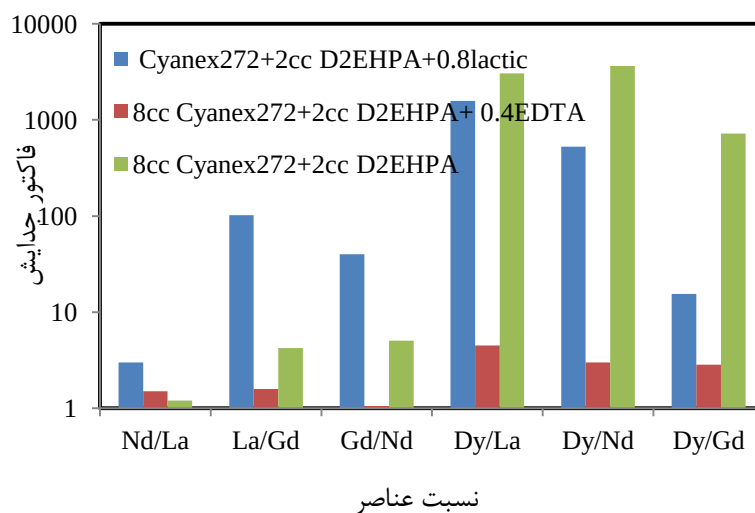
با توجه به شکل (۴-۵۱) مربوط به مقایسه فاکتورهای غنی سازی سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک مشاهده گردید که سیستم ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار دارای فاکتور غنی سازی بالاتری نسبت سایر سیستم‌ها بوده است به همین دلیل این سیستم ترکیبی برای جدایش تفریقی عناصر نادر انتخاب شد. علاوه بر اسید لاکتیک عامل کمپلکس‌ساز دیگر مانند EDTA در سیستم دوگانه ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا استفاده شد که برای بررسی تأثیر افزودن عوامل کمپلکس‌ساز در جدایش تفریقی عناصر نادر، مقایسه‌ای از بهترین نتایج استفاده از عوامل کمپلکس‌ساز مانند اسید لاکتیک و EDTA در سیستم ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا با سیستم بدون عامل کمپلکس‌ساز انجام گرفت به طوری که تأثیر این نتایج بر درصد استخراج در شکل (۴-۵۲) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۵۲) آمده است.

با توجه به شکل (۴-۵۲) مربوط به مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس‌ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر درصد استخراج عناصر نادر به این نتایج مهم می‌توان دست یافت که عملکرد جدایشی اسید لاکتیک خیلی بهتر از EDTA به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز در سیستم دوگانه بوده است. به

احتمال زیاد پوشش یون‌های عناصر نادر بوسیله EDTA یکی از دلایل اصلی پایین بودن درصد استخراج عناصر نادر بوسیله این عامل کمپلکس‌ساز است.



شکل (۴-۵۲) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس‌ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر درصد استخراج عناصر نادر .



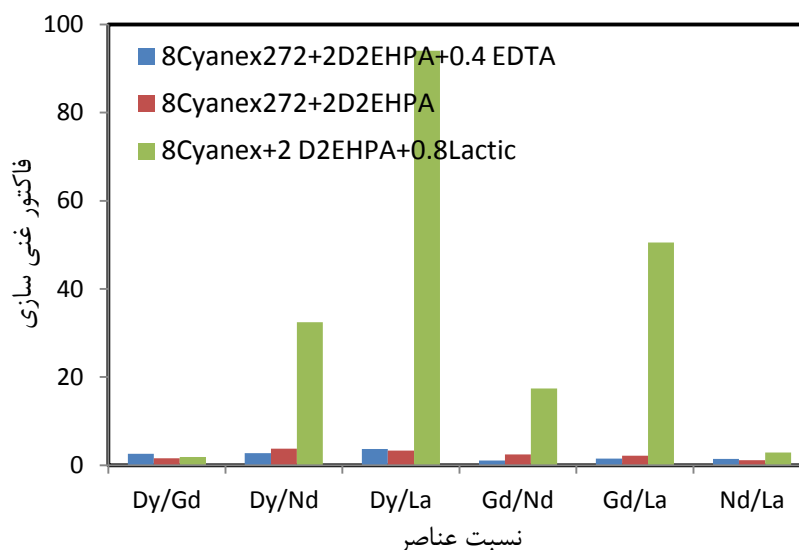
شکل (۴-۵۳) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس‌ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور جدایش.

با توجه به شکل (۴-۵۳) مربوط به مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس‌ساز (اسید لاکتیک و

EDTA) بر فاکتور جدایش به این نتایج می‌توان دست یافت که افزودن ۲ (ml) از اسید لاکتیک ۰/۸

مولار به سیستم دوگانه (۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا، فاکتور جدایش نئودیمیم به لانتانیم،

لانتانیم به گادولینیم و گادولینیم به نئودیمیم را تا حدی بهبود می‌بخشد. برای مقایسه و تصمیم‌گیری بهتر در مورد عملکرد جدایش تفریقی عناصر نادر در سیستم‌های فوق از فاکتور دیگری به نام فاکتور غنی‌سازی استفاده شد که نتایج آن در شکل (۴-۵۴) آمده است.



شکل (۴-۵۴) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس‌ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور غنی‌سازی.

با توجه به شکل (۴-۵۴) مربوط به مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس‌ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور غنی‌سازی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که سیستم ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار به علت فاکتور غنی‌سازی بیشتر نسبت به سایر سیستم‌های استخراجی، به عنوان بهترین سیستم استخراجی برای جدایش تفریقی عناصر نادر انتخاب شده است، اسید لاکتیک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز توانسته است فاکتور جدایش و غنی‌سازی این سیستم دوگانه را تا حدی بهبود ببخشد که از نتیجه‌های اصلی این تحقیق می‌تواند به حساب آید.

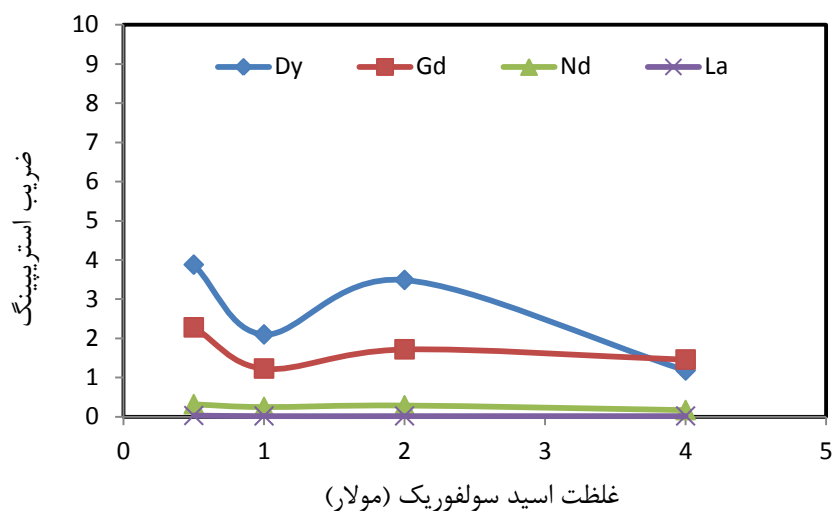
۴-۷- استریپینگ

به منظور بررسی و مقایسه تاثیر استفاده اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز در فرآیندهای پایین دستی (استریپینگ)، سیستم ترکیبی (۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و (۲ ml) دپا در یک مرحله با اسید لاکتیک و دفعه دیگر بدون اسید لاکتیک مورد آزمایش قرار گرفت، بعد از استخراج فاز آلی با اسیدهای معدنی استریپینگ شد. اسیدهای معدنی مانند اسیدکلریدریک، اسید سولفوریک و اسید نیتریک از رایج‌ترین عوامل استریپینگ می‌باشند، به همین دلیل از اسیدهای فوق با غلظت‌های مختلف برای استریپینگ (جدایش عناصر نادر از فاز آلی به آبی) سیستم‌های فوق در شرایط آزمایشگاهی استفاده شد.

۴-۷-۱- استریپینگ سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک با اسیدهای معدنی

الف- استریپینگ سیانکس ۲۷۲ و دپا با اسید سولفوریک

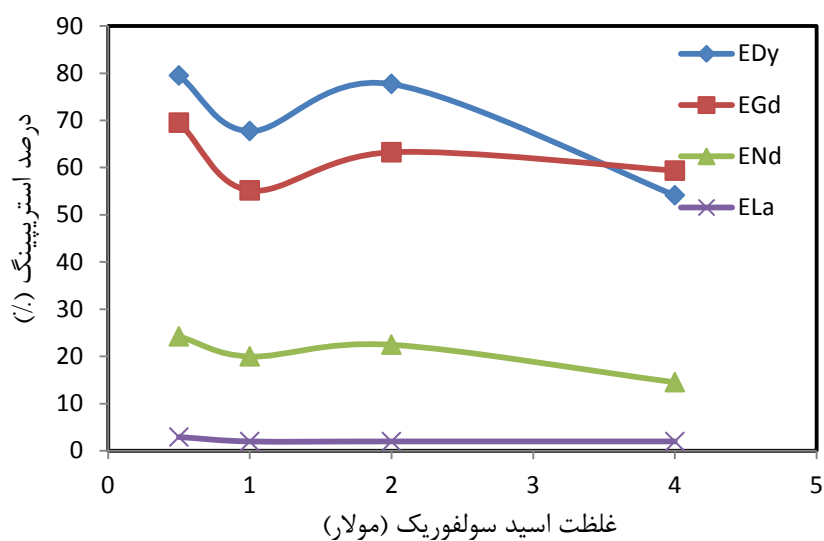
ابتدا (۲۰۰ ml) از محلول سنتتیک ($\text{pH} = 2$) با (۱۶۰ ml) از سیانکس ۲۷۲ (۰/۰۵ مولار) و (۴۰ ml) از دپا (۰/۰۵ مولار) به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای محیط ۲۵ درجه سانتیگراد برای استخراج مخلوط گردید. بعد از جدایش فاز آبی از فاز آلی بوسیله قیف جداکننده، برای تعیین غلظت عناصر نادر در فاز آلی، فاز آبی آنالیز شد. (۲۰۰ ml) از فاز آلی بدست آمده از مرحله اولیه استخراج، برای انجام آزمایش‌های استریپینگ استفاده شد و بعد از انجام آزمایش استریپینگ و جدایش فاز آلی از آبی، فاز آبی در هر مرحله آنالیز شد. لازم به ذکر است بعد از استخراج تغییراتی از نظر حجم فاز آلی نسبت به قبل از استخراج با این سیستم‌ها وجود نداشت. نتایج تاثیر غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک بر ضریب توزیع استریپینگ در شکل (۴-۵۵)، درصد استریپینگ در شکل (۴-۵۶) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۵۷) آمده است.



شکل (۴-۵۵) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ.

با توجه به شکل (۴-۵۵) مربوط به تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که ضریب استریپینگ دو عنصر لانتانیم و نئودیمیم نسبت به تغییرات غلظت اسید سولفوریک دارای حداقل تغییرات هستند و عناصر نادر سنگین مانند دیسپرسیم و گادولینیم با غلظت ۰/۵ مولار از اسید سولفوریک دارای بالاترین ضریب استریپینگ هستند.

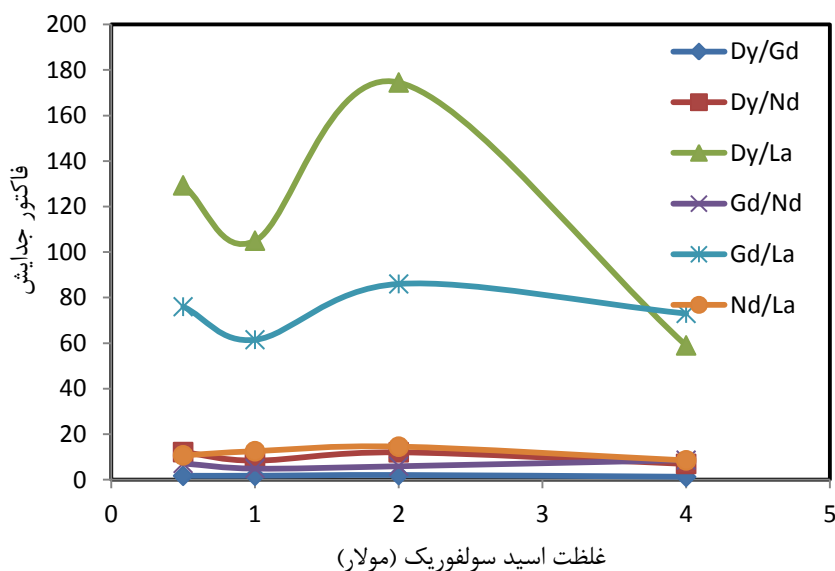
با توجه به شکل (۴-۵۶) مربوط به تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که عناصر لانتانیم و دیسپرسیم به ترتیب دارای حداقل و حداکثر درصد استریپینگ می‌باشند. همچنین مشاهده می‌شود که عنصر لانتانیم نسبت به تغییرات غلظت اسید سولفوریک دارای حداقل درصد استریپینگ است به عبارتی غلظت اسید سولفوریک تأثیری بر درصد استریپینگ این عنصر ندارد. عناصر نادر سنگین مانند دیسپرسیم و گادولینیم به ترتیب بالاترین درصد استریپینگ را با اسید سولفوریک دارا می‌باشند به همین دلیل با استفاده از خواص استریپینگ، در این مرحله نیز تا حدی می‌توان عناصر نادر سنگین را از سبک جدا نمود.



شکل (۴-۵۶) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استرپینگ.

با توجه به شکل (۴-۵۷) مربوط به تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش به این نتیجه می‌توان دست یافت که غلظت ۲ مولار از اسید سولفوریک دارای بهترین شرایط برای استرپینگ از نظر فاکتور جدایش است و در این غلظت دیسپروسیم به لانتانیم دارای بالاترین فاکتور جدایش حدود ۱۷۴/۵۰ است. به عبارتی عناصر نادر سنگین بهتر از عناصر نادر سبک با اسید سولفوریک جدا می-

شوند.

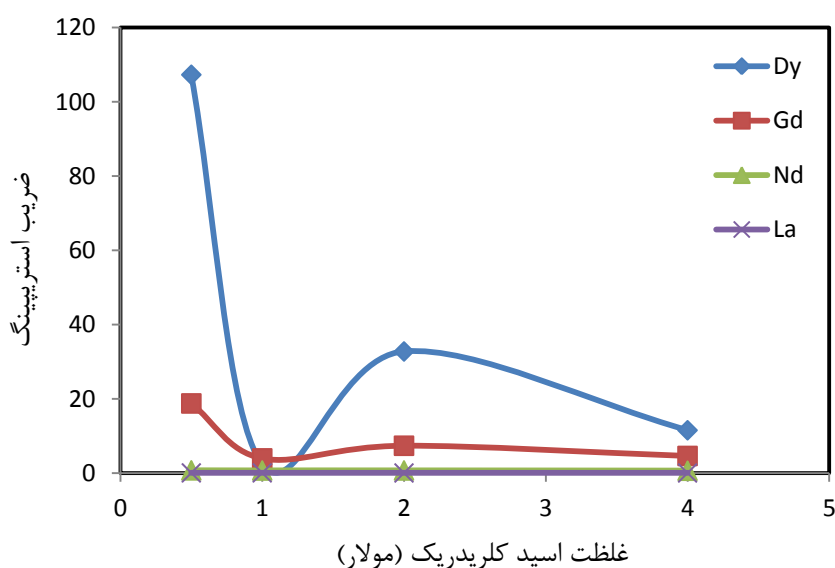


شکل (۴-۵۷) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش استرپینگ.

ب- استریپینگ سیانکس ۲۷۲ و دپا با اسید کلریدریک

شرایط عملیات استریپینگ در تمام آزمایش‌ها یکسان بوده و پس از استخراج و جدایش دو فاز، فاز آلی با غلظت‌های مختلف از اسید کلریدریک استریپینگ شد. نتایج تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ در شکل (۴-۵۸)، درصد استریپینگ در شکل (۴-۵۹) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۶۰) آمده است.

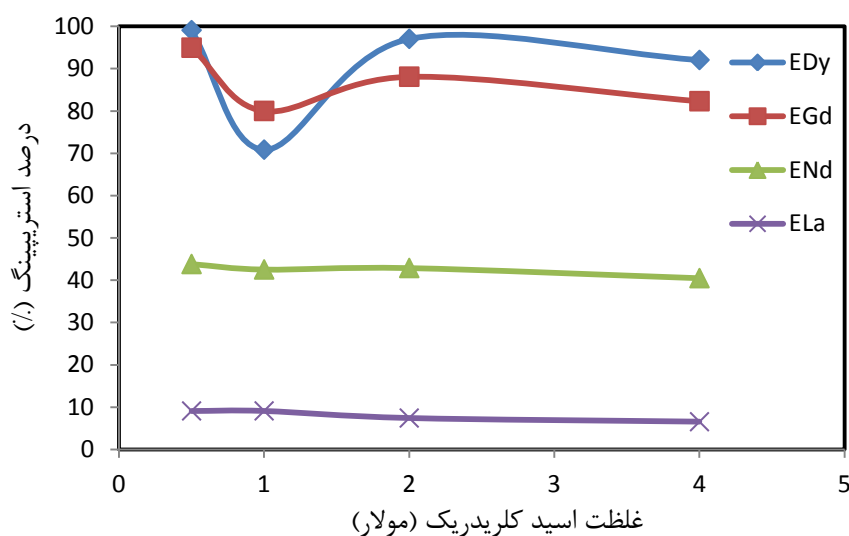
با توجه به شکل (۴-۵۸) مربوط به تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که ضریب استریپینگ دو عنصر لانتانیم و نئودیمیم نسبت به تغییرات غلظت اسید کلریدریک اصلاً تغییراتی ندارد و عناصر نادر سنگین مانند دیسپرسیوم و گادولینیم با غلظت ۰/۵ مولار از اسید کلریدریک دارای بالاترین ضریب استریپینگ هستند.



شکل (۴-۵۸) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ.

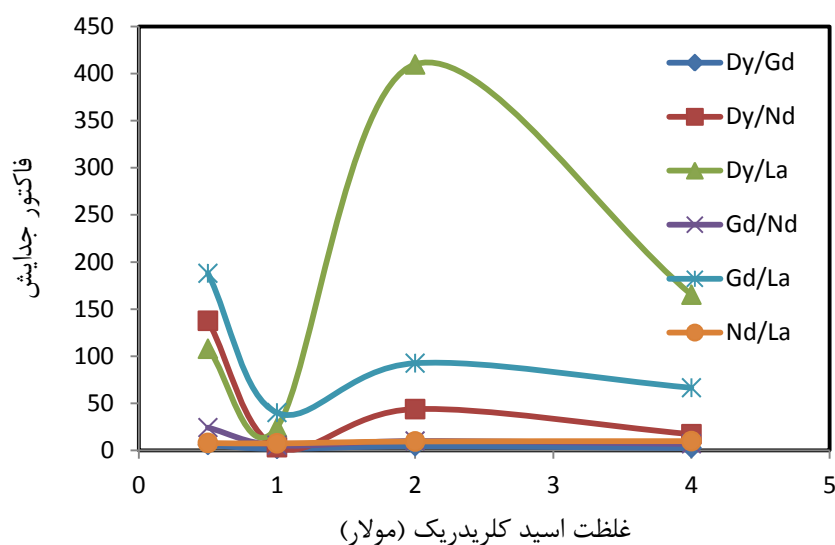
با توجه به شکل (۴-۵۹) مربوط به تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که درصد استریپینگ عنصر لانتانیم و گادولینیم به ترتیب دارای حداقل درصد استریپینگ می‌باشند. همچنین مشاهده می‌شود که درصد استریپینگ دو عنصر لانتانیم و

گادولینیم نسبت به تغییرات غلظت اسید کلریدریک دارای حداقل تغییرات است به عبارتی افزایش غلظت اسید کلریدریک کمترین تاثیر کاهشی، بر درصد استریپینگ این دو عنصر دارد. در غلظت ۰/۵ مولار از اسید کلریدریک، دیسپرسیم و گادولینیم به ترتیب بالاترین درصد استریپینگ را دارند و در مرحله استریپینگ با این اسید می‌توان تا حدی جدایش تفریقی بین عناصر نادر سنگین و سبک را انجام داد.



شکل (۴-۵) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپینگ.

با توجه به شکل (۴-۶) مربوط به تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر فاکتور جدایش در استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که غلظت ۲ مولار و ۰/۵ مولار از اسید کلریدریک می‌تواند از نظر فاکتور جدایش مناسب باشند.

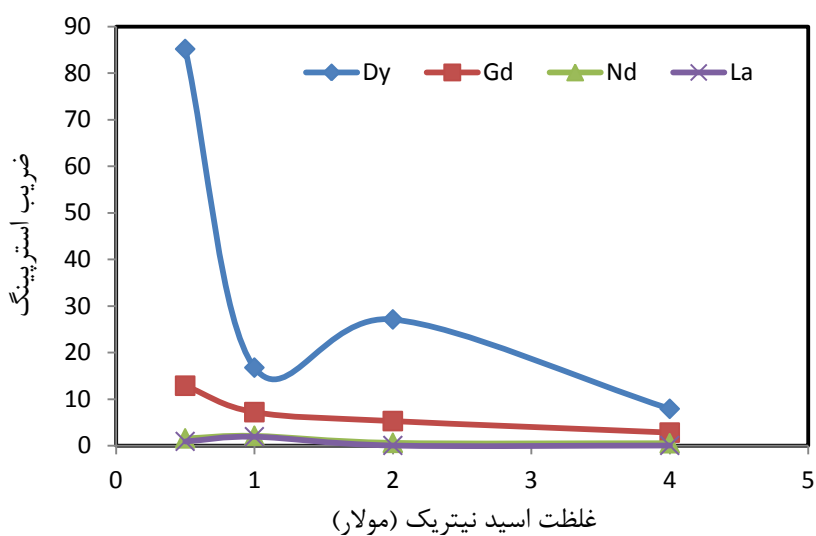


شکل (۴-۶۰) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر فاکتور جدایش استریپینگ.

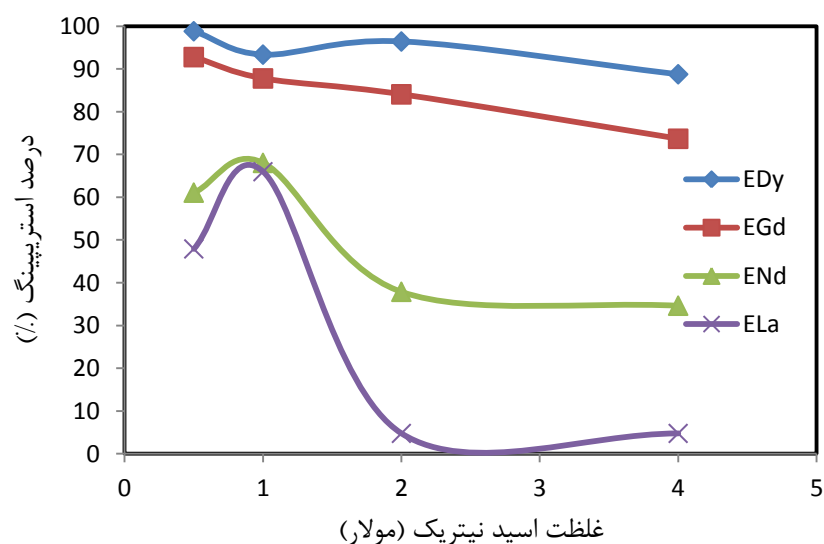
ج-استریپینگ سیانکس ۲۷۲ و دپا با اسید نیتریک

شرایط عملیات استریپینگ در این آزمایش نیز همانند آزمایش‌های موارد فوق یکسان است و پس از استخراج و جدایش، فاز آلی با غلظت‌های مختلف از اسید نیتریک استریپینگ شد. نتایج تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ در شکل (۴-۶۱)، درصد استریپینگ در شکل (۴-۶۲) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۶۳) آمده است.

با توجه به شکل (۴-۶۱) مربوط به تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که افزایش غلظت تأثیر منفی بر ضریب استریپینگ عناصر نادر مورد مطالعه دارد، همچنین لازم به ذکر است که با افزایش غلظت اسید نیتریک ضریب استریپینگ لانتانیم، نئودیمیم و گادولینیم با یک شیب ملایم کاهش می‌یابند.

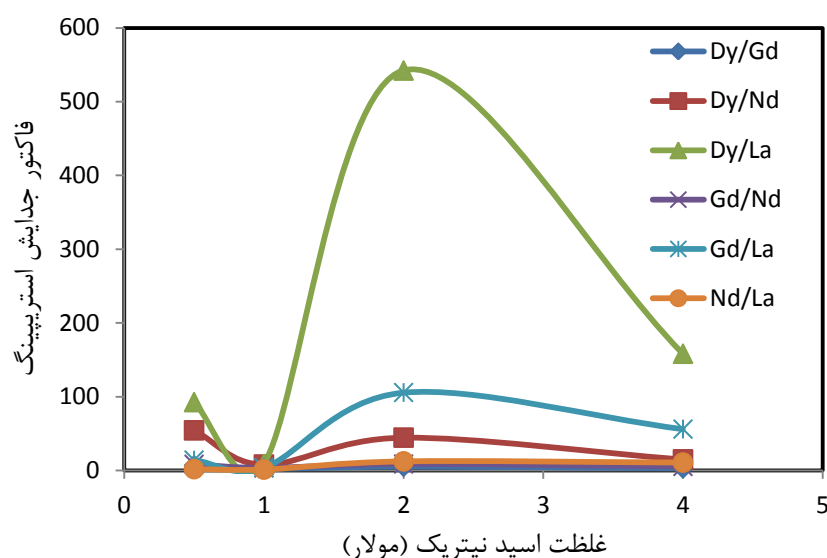


شکل (۴-۶۱) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ.



شکل (۴-۶۲) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ.

با توجه به شکل (۴-۶۲) مربوط به تأثیر غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که در غلظت ۲ مولار از اسید نیتریک درصدهای استریپینگ دو عنصر لانتانیم و نئودیمیم به حداقل مقدار خود می‌رسند که این شاخص می‌تواند در جدایش عناصر نادر از همدیگر بسیار مهم باشد.



شکل (۴-۶۳) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش استریپینگ.

با توجه به نتایج شکل (۴-۶۳) مربوط به تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش در استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که غلظت ۲ مولار از اسید نیتریک بر مبنای فاکتور جدایش بهترین غلظت اسید نیتریک در مرحله استریپینگ است و در این غلظت دیسپروسیم از لانتانیم با فاکتور جدایش ۵۴۲/۲۰ جدا می‌گردد.

۴-۷-۲- استریپینگ سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه اسید لاکتیک با

اسیدهای معدنی

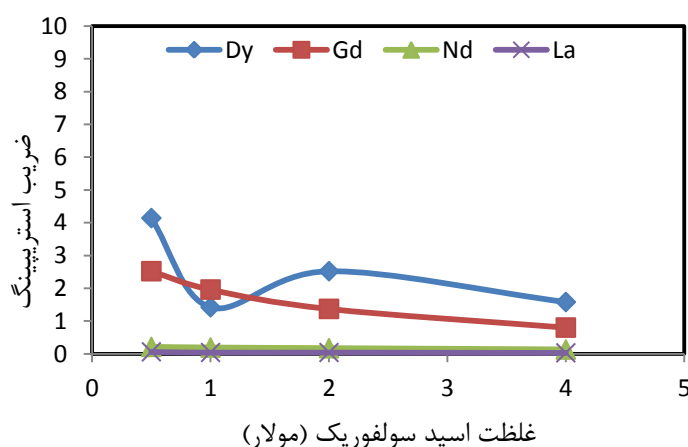
از اسید لاکتیک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز در فاز آبی استفاده شد و پس از جدایش فاز آلی، استریپینگ با اسیدهای نیتریک، سولفوریک و کلریدریک انجام گرفت که در ذیل نحوه انجام این آزمایش‌ها توضیح داده شده است.

الف- استریپینگ سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه اسید لاکتیک با اسید

سولفوریک

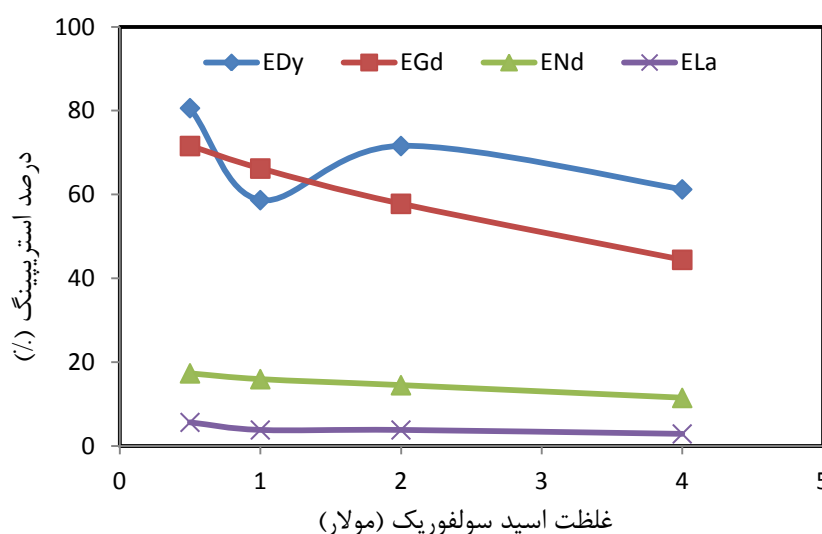
در این قسمت ابتدا ۱۶۰ (ml) از محلول سنتتیک ($\text{pH} = 2$) با ۴۰ (ml) از اسید لاکتیک ۰/۸ مولار به عنوان فاز آبی با همدیگر مخلوط گردید و برای استخراج عناصر نادر، ۱۶۰ (ml) از سیانکس ۲۷۲ (۰/۵ مولار) و ۴۰ (ml) از دپا (۰/۵ مولار) به آن اضافه شد و با همزن مغناطیسی در دمای محیط ۲۵ به مدت ۱۰ دقیقه برای استخراج مخلوط گردید. سپس فاز آبی بوسیله قیف جداکننده از فاز آلی جدا شد و برای تعیین غلظت عناصر نادر در فاز آلی، فاز آبی آنالیز شد. ۲۰۰ (ml) از فاز آلی بدست آمده از مرحله اولیه استخراج برای انجام آزمایش‌های استریپینگ استفاده شد و بعد از انجام آزمایش استریپینگ و جدایش فاز آلی از آبی، فاز آبی آنالیز شد. نتایج تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ در شکل (۴-۶۴)، درصد استریپینگ در شکل (۴-۶۵) و فاکتور جدایش استریپینگ در شکل (۴-۶۶) آمده است.

با توجه به شکل (۴-۶۴) مربوط به تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که با افزایش غلظت اسید سولفوریک ضریب استریپینگ دیسپروسیم و گادولینیم نسبت به دو عنصر لانتانیم و نئودیمیم بیشتر کاهش می‌یابند.



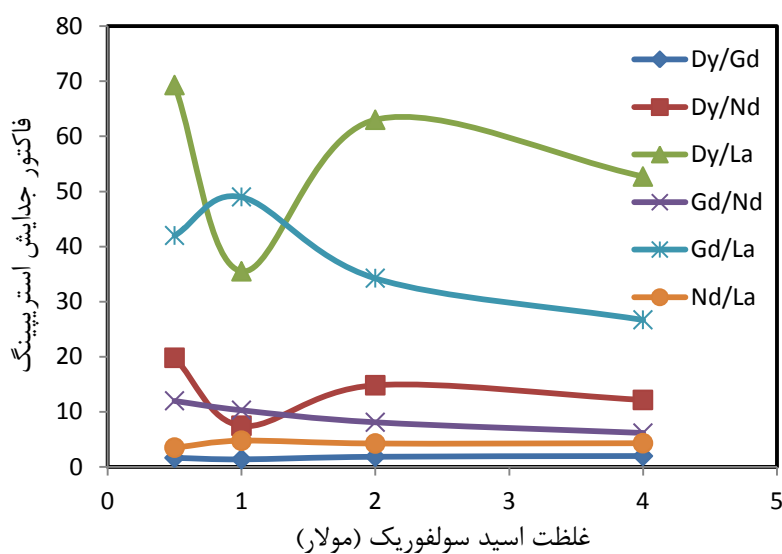
شکل (۴-۶۴) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ.

با توجه به شکل (۴-۶۵) مربوط به تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که افزایش غلظت اسید سولفوریک کمترین تأثیر را بر درصد استریپینگ دو عنصر لانتانیم و نئودیمیم دارد به عبارتی با کنترل غلظت اسید می‌توان تا حدی عناصر نادر سنگین را از عناصر نادر سبک جدا کرد.



شکل (۴-۶۵) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ.

با توجه به شکل (۴-۶۶) مربوط به تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش به این نتیجه می‌توان دست یافت که بر مبنای فاکتور جدایش غلظت ۰/۵ مولار از اسید سولفوریک می‌تواند به عنوان یک عامل استریپینگ مناسب باشد و با این غلظت دیسپروسیم به لانتانیم دارای بالاترین فاکتور جدایش حدود ۶۹/۳۰ است.



شکل (۴-۶۶) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش استریپینگ.

ب- استریپینگ سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه اسید لاکتیک با اسید

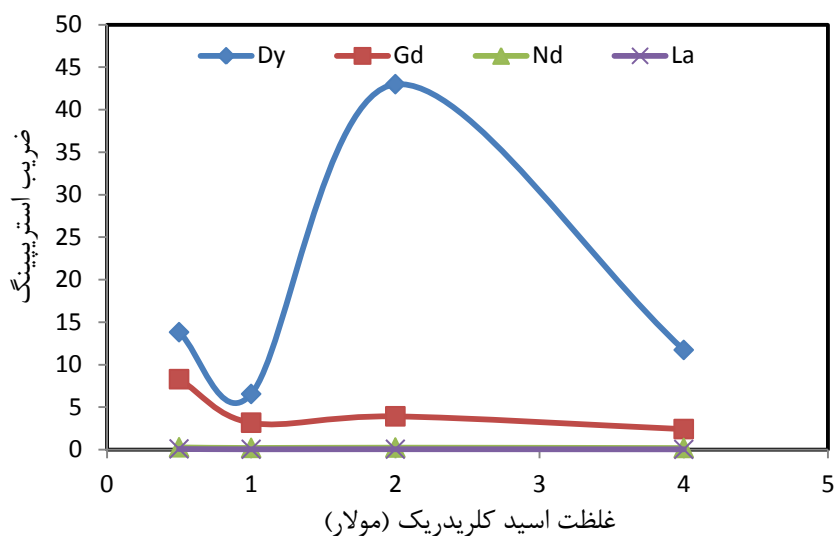
کلریدریک

شرایط عملیات استریپینگ در تمام آزمایش‌ها یکسان بوده و پس از جدایش دو فاز از همدیگر، فاز آلی با غلظت‌های مختلف از اسید کلریدریک استریپینگ شد. نتایج تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ در شکل (۴-۶۷)، درصد استریپینگ در شکل (۴-۶۸) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۶۹) آمده است.

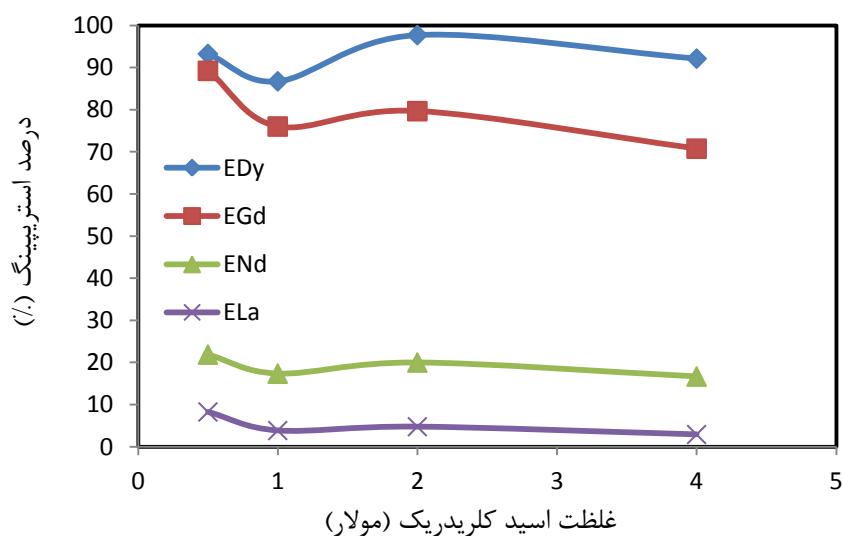
با توجه به شکل (۴-۶۷) مربوط به تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که ضریب استریپینگ دو عنصر دیسپروسیم و گادولینیم با اسید کلریدریک نسبت به دو عنصر نئودیمیم و لانتانیم بالا بوده و راحت‌تر از طریق استریپینگ با اسید کلریدریک از فاز آلی به فاز آبی انتقال می‌یابند.

با توجه به شکل (۴-۶۸) مربوط به تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که تغییرات غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپینگ عناصر نادر سبک

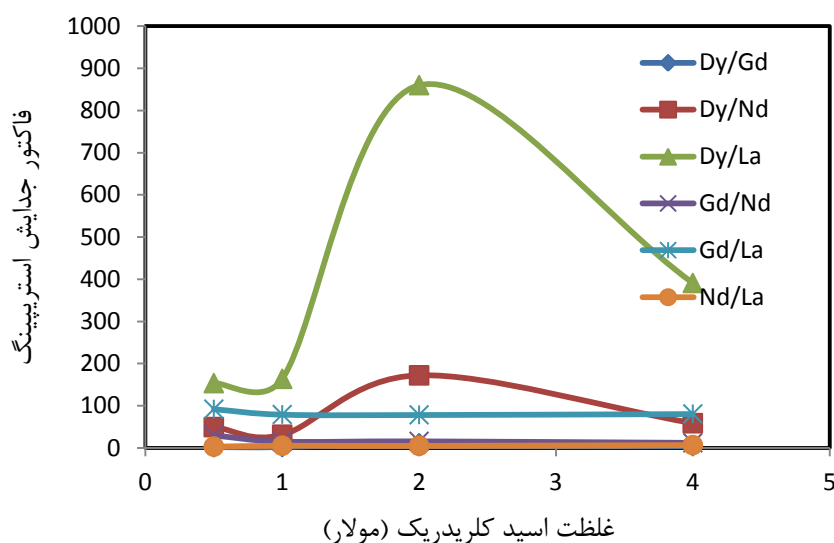
تقریباً بی‌تأثیر است. درصد استریپینگ عناصر نادر سنگین از سبک بیشتر است، با استفاده از این اختلاف خواص در استریپینگ، می‌توان به جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از سبک دست یافت.



شکل (۴-۶۷) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ.



شکل (۴-۶۸) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپینگ.

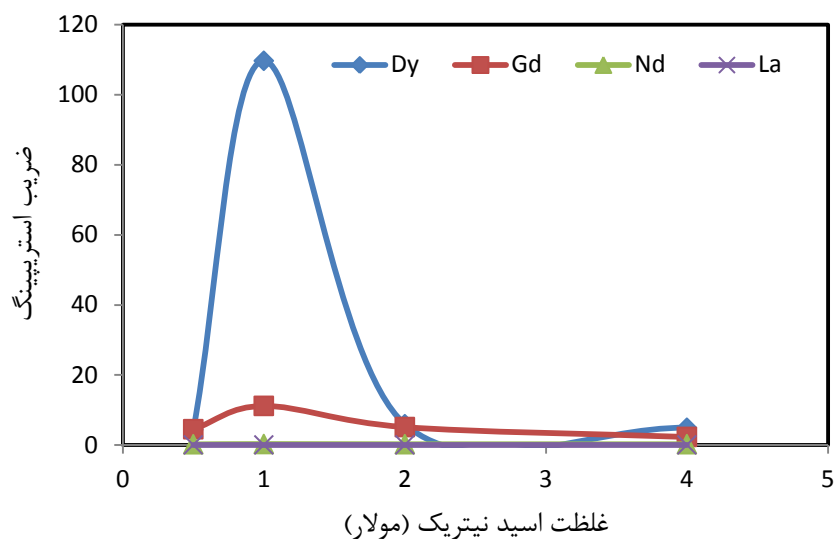


شکل (۴-۶۹) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر فاکتور جدایش استریپینگ.

با توجه به نتایج شکل (۴-۶۹) مربوط به تأثیر غلظت‌های مختلف از اسید کلریدریک بر فاکتور جدایش در استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که برای استریپینگ عناصر نادر بر مبنای فاکتور جدایش بالاتر، غلظت ۲ مولار از اسید کلریدریک مناسب‌ترین است.

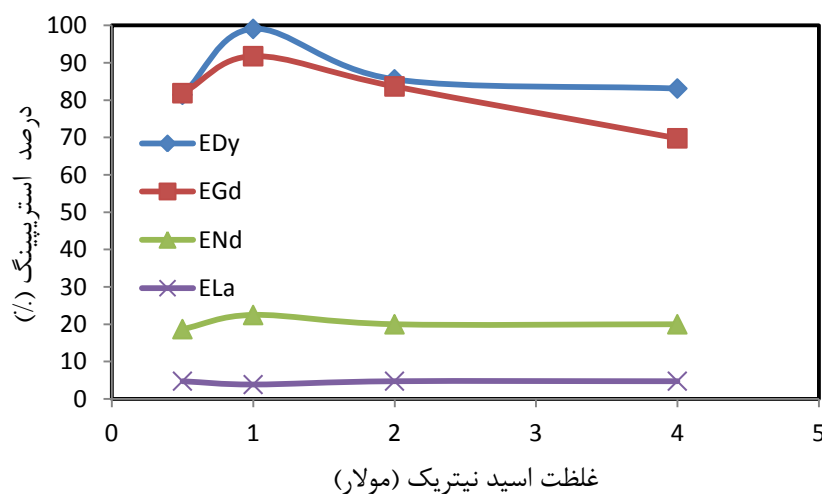
ج- استریپینگ سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه اسید لاکتیک با اسید نیتریک

شرایط عملیات استریپینگ در تمام آزمایش‌ها یکسان بوده و پس از جدایش، فاز آلی با غلظت‌های مختلف از اسید نیتریک استریپینگ شده است. نتایج تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ در شکل (۴-۷۰)، درصد استریپینگ در شکل (۴-۷۱) و فاکتور جدایش در شکل (۴-۷۲) آمده است. با توجه به شکل (۴-۷۰) مربوط به تأثیر غلظت‌های مختلف از اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که همانند دیگر اسیدهای مورد استفاده ضریب استریپینگ عناصر نادر سنگین نسبت به عناصر سبک بالاتر است با این تفاوت که حداکثر ضریب استریپینگ در غلظت ۱ مولار از اسید نیتریک به دست می‌آید.



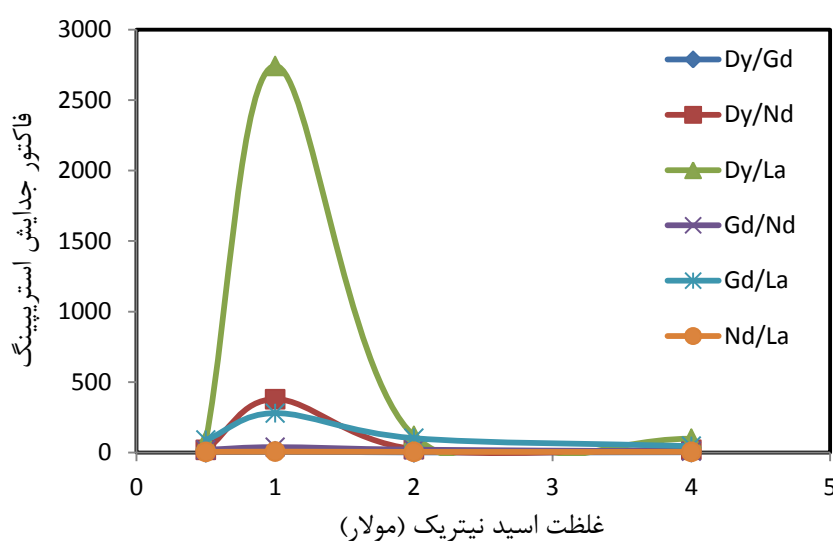
شکل (۴-۷۰) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ.

با توجه به شکل (۴-۷۱) مربوط به تأثیر غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که افزایش غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ عناصر نادر سبک تقریباً بی‌تأثیر است و درصد استریپینگ عناصر نادر سنگین با افزایش غلظت اسید نیتریک کاهش می‌یابد اما در غلظت ۱ مولار از این اسید درصد استریپینگ عناصر نادر سنگین مانند دیسپروسیم و گادولینیم به بالاترین مقدار خود به ترتیب ۹۹/۱۰ و ۹۱/۸۷ درصد می‌رسند.



شکل (۴-۷۱) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ.

با توجه به شکل (۷۲-۴) مربوط به تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش در استریپینگ به این نتیجه می‌توان دست یافت که غلظت ۱ مولار از این اسید بر مبنای فاکتور جدایش یک غلظت مناسب تشخیص داده می‌شود و با غلظت کمتر نسبت به سایر اسیدهای مصرفی در استریپینگ می‌تواند عناصر نادر سنگین را از عناصر نادر سبک جدا کرد.



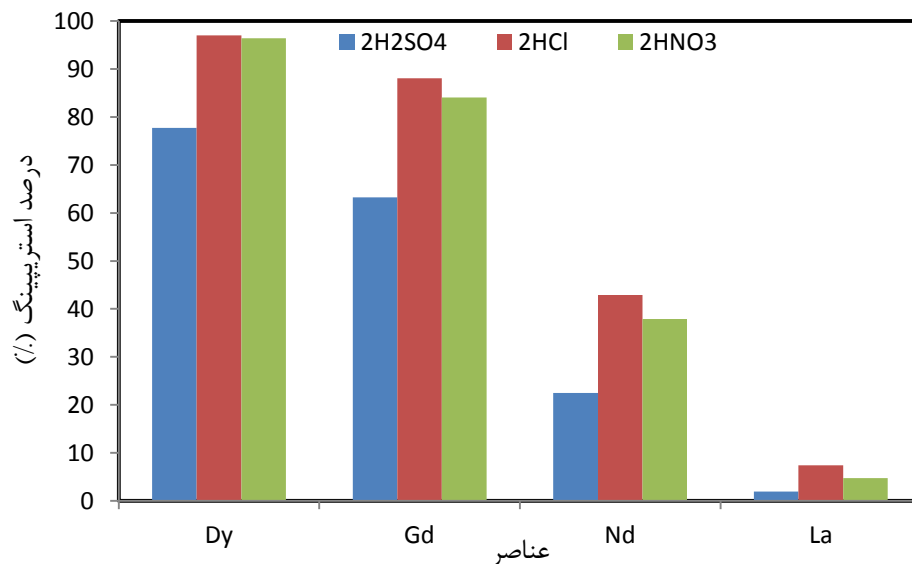
شکل (۷۲-۴) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش در استریپینگ.

۴-۸- بررسی و مقایسه تأثیر اسید لاکتیک در استریپینگ سیستم ترکیبی

سیانکس ۲۷۲ و دپا با اسیدهای معدنی

از سیستم ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک برای جدایش عناصر نادر استفاده شد و بعد از استخراج، فازهای آلی هر مرحله با اسیدهای معدنی استریپ شد. پس از بررسی نتایج، ابتدا بهترین نتایج از هر مرحله استریپینگ (سیستم با اسید لاکتیک و سیستم بدون اسید لاکتیک) با اسیدهای معدنی بر مبنای فاکتور جدایش انتخاب گردید و با یکدیگر مقایسه شد سپس بهترین نتایج از مراحل استریپینگ سیستم ترکیبی با اسید لاکتیک و بدون اسید

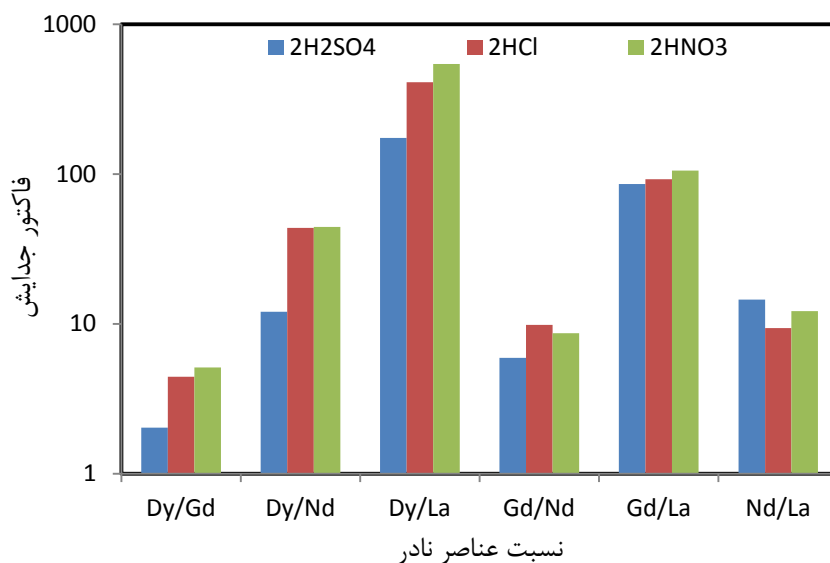
لاکتیک با همدیگر مقایسه شده و نتایج به صورت نمودار ارائه گردید. برای مقایسه، عملکرد اسیدهای مختلف بر درصد استریپینگ در شکل (۷۳-۴)، فاکتور جدایش در شکل (۷۴-۴) و فاکتور غنی شدگی در شکل (۷۵-۴) آمده است.



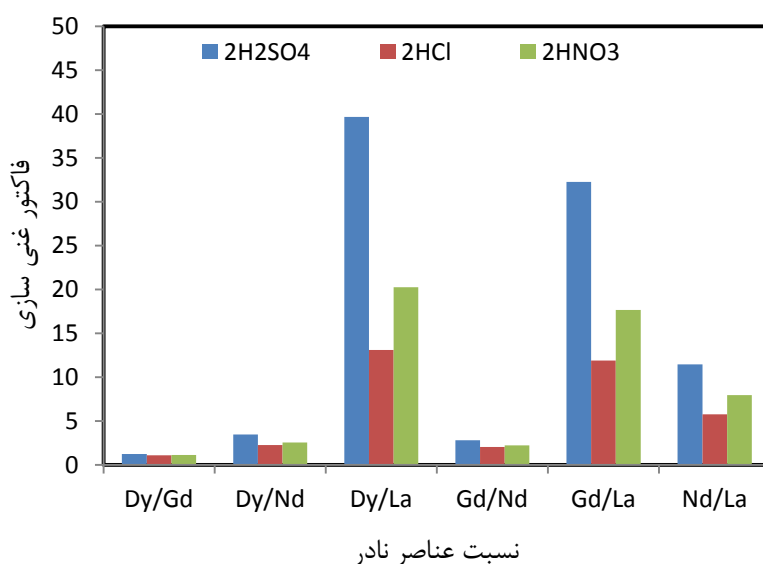
شکل (۷۳-۴) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ در سیستم بدون اسید لاکتیک.

با توجه به شکل (۷۳-۴) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین غلظت اسید بر درصد استریپینگ در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که اسید کلریدریک و اسید سولفوریک به ترتیب بالاترین و کمترین درصد استریپینگ را دارند.

با توجه به شکل (۷۴-۴) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین شرایط از غلظت اسید بر فاکتور جدایش در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که عملکرد استریپینگ اسید نیتریک ۲ مولار نسبت به سایر اسیدها بر مبنای فاکتور جدایش از بهترین است.



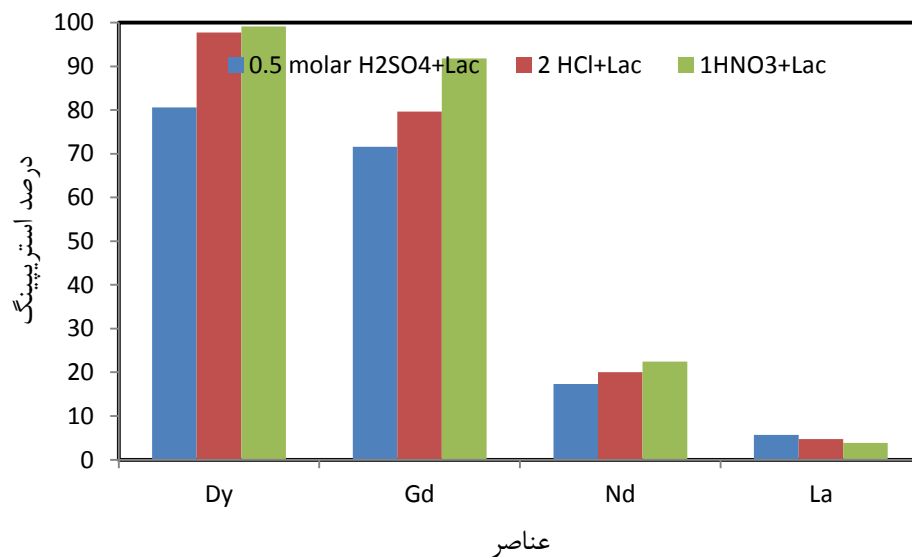
شکل (۴-۷۴) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور جدایش در سیستم دوگانه بدون اسید لاکتیک.



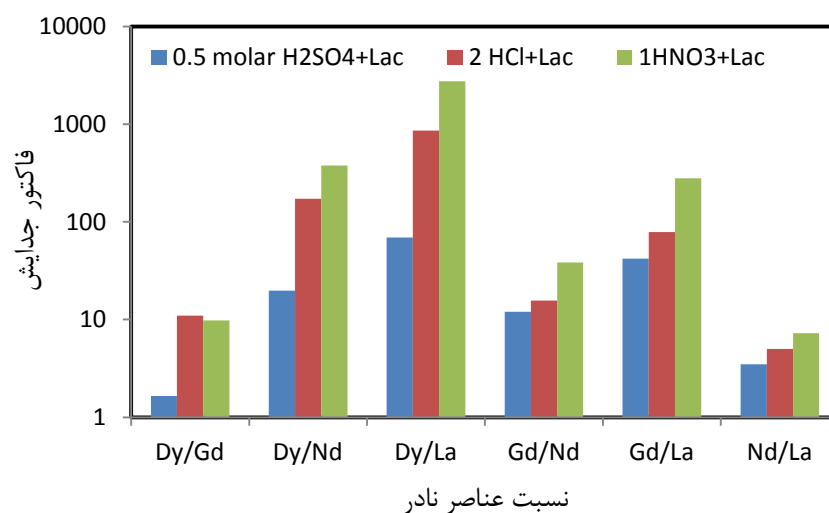
شکل (۴-۷۵) مقایسه بهترین عملکرد اسیدها بر فاکتور غنی سازی در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک.

با توجه به شکل (۴-۷۵) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین شرایط از غلظت اسید بر فاکتور غنی سازی در سیستم دوگانه بدون اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که عملکرد استریپینگ اسید سولفوریک ۲ مولار از نظر فاکتور غنی سازی نسبت به اسید نیتریک بهتر است اما درصد استریپینگ آن نسبت به اسید نیتریک پایین تر است.

با توجه به شکل (۴-۷۶) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین شرایط از غلظت اسید بر درصد استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که عملکرد استریپینگ اسید نیتریک ۱ مولار دارای بالاترین درصد استریپینگ است.

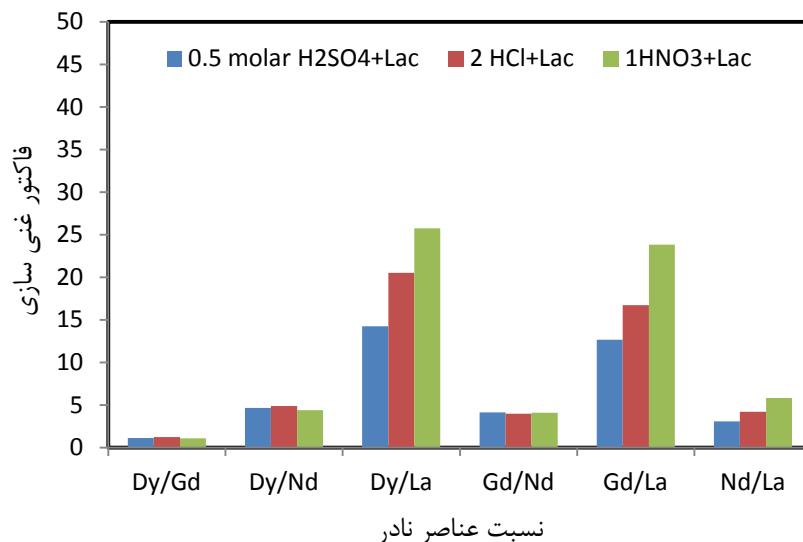


شکل (۴-۷۶) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ در سیستم دوگانه با اسید لاکتیک.



شکل (۴-۷۷) مقایسه عملکرد اسیدهای مختلف بر فاکتور جدایش در مرحله استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک.

با توجه به شکل (۷۷-۴) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین شرایط از غلظت اسید بر فاکتور جدایش مرحله استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که عملکرد استریپینگ اسید نیتریک ۱ مولار دارای بالاترین فاکتور جدایش است.

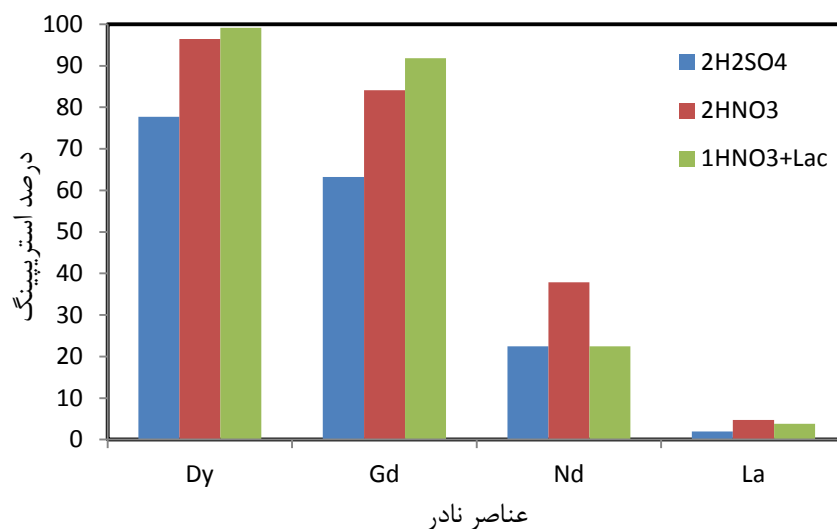


شکل (۷۸-۴) مقایسه عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک.

با توجه به شکل (۷۸-۴) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین شرایط غلظت اسید بر فاکتور غنی سازی مرحله استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که عملکرد استریپینگ اسید نیتریک ۱ مولار دارای بالاترین فاکتور غنی سازی است. بنابراین با توجه به نتایج بالا اسید نیتریک ۱ مولار به عنوان بهترین اسید در این سیستم ترکیبی انتخاب می‌گردد.

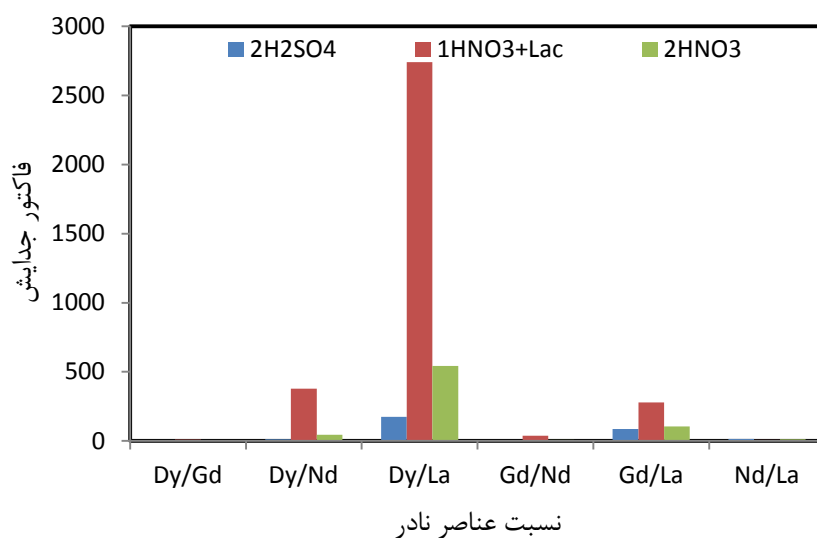
با توجه به شکل (۷۹-۴) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین شرایط از غلظت اسید بر فاکتور درصد استریپینگ در دو سیستم با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که عملکرد اسید نیتریک ۱ مولار به خاطر درصد بالا و پایین استریپینگ عناصر نادر سنگین و سبک دارای بهترین عملکرد استریپینگ است.

با توجه به شکل (۴-۸۰) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین شرایط از غلظت اسید بر فاکتور جدایش در سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که از نظر فاکتور جدایش نیز اسید نیتریک ۱ مولار، بهترین اسید برای استریپینگ به حساب می‌آید، نکته-ای که در اینجا وجود دارد این است که اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز توانسته است فاکتور جدایش مرحله استریپینگ را تا حد زیادی بهبود ببخشد همچنین با غلظت پایین‌تر از اسید نیتریک بتوان به نتیجه بهتری دست یافت.

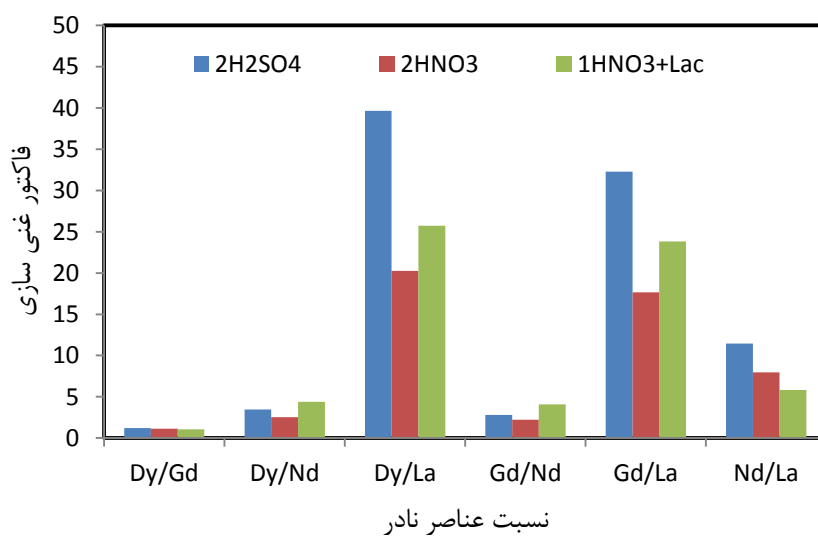


شکل (۴-۷۹) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک.

با توجه به شکل (۴-۸۱) مربوط به مقایسه عملکرد بهترین شرایط غلظت اسید بر فاکتور غنی‌سازی در سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک به این نتیجه می‌توان دست یافت که از نظر فاکتور غنی‌سازی، اسید سولفوریک ۲ مولار به عنوان بهترین اسید برای استریپینگ به حساب می‌آید. اما نکته‌ای که در اینجا وجود دارد این است که درصد استریپینگ اسید سولفوریک ۲ مولار نسبت به اسید نیتریک ۱ مولار پایین‌تر است و در نهایت اسید نیتریک ۱ مولار به همراه اسید لاکتیک به عنوان بهترین اسید برای استریپینگ انتخاب می‌گردد.



شکل (۴-۸۰) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور جدایش سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک.

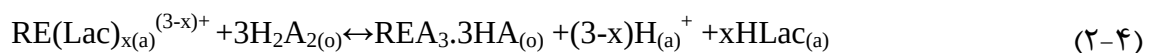


شکل (۴-۸۱) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک.

۹-۴- خلاصه و نتیجه‌گیری

از حلال‌های سیانکس ۲۷۲، دپا و HQ برای جدایش تفریقی عناصر نادر استفاده شد. پارامترهای pH و غلظت حلال بر مبنای درصد استخراج و فاکتور جدایش برای هر حلال بهینه شدند.

بعد از بهینه شدن پارامترهای pH و غلظت، حجم‌های متفاوت از دو حلال در شرایط بهینه با هم مخلوط گردید تا بهترین سیستم ترکیبی برای جدایش تفریقی بدست آید. نتایج نشان داد که ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا از بهترین سیستم ترکیبی در pH ۲ و غلظت ۰/۰۵ مولار بوده است. بعد از انتخاب بهترین سیستم ترکیبی، از اسید لاکتیک و EDTA به عنوان عوامل کمپلکس‌ساز استفاده شد و مشخص شد که اسید لاکتیک نسبت به EDTA دارای عملکرد جدایشی بهتری بر مبنای فاکتور جدایش و غنی‌سازی بوده است. افزودن اسید لاکتیک باعث بهبود فاکتور جدایش نئودیمیم به لانتانیم، لانتانیم به گادولینیم و گادولینیم به نئودیمیم در سیستم ترکیبی شد. در مقایسه استریپینگ سیستم ترکیبی با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک با اسیدهای مختلف معدنی از قبیل اسید نیتریک، سولفوریک و کلریدریک به این نتیجه می‌توان دست یافت که از نظر فاکتور جدایش اسید نیتریک، بهترین اسید با غلظت ۱ مولار برای استریپینگ به حساب می‌آید. اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز توانسته است فاکتور جدایش مرحله استریپینگ را تا حد زیادی بهبود ببخشد همچنین با غلظت پایین‌تر از اسید نیتریک (۱ مولار به جای ۲ مولار) می‌توان به نتایج بهتری از نظر جدایش عناصر نادر سنگین از سبک دست یافت که از نظر اقتصادی و محیط زیستی نیز می‌تواند اهمیت زیادی داشته باشد. معادله (۴-۱) و (۴-۲) به ترتیب واکنش استخراج بدون اسید لاکتیک و نقش اسید لاکتیک در استخراج با حلال آلی را نشان می‌دهد.



X تعداد لیگاند که برابر با ۱ و ۲ یا ۳ است و Lac برابر با یون اسید لاکتیک است. با توجه به روابط (۴-۱) و (۴-۲) به ترتیب کمپلکس‌های متفاوت عناصر نادر با حلال آلی وقتی که بدون اسید لاکتیک و با اسید لاکتیک است را نشان می‌دهد و این یکی از دلایل اصلی کاهش غلظت مولی اسید نیتریک (۲ مولار به جای ۱ مولا) مورد نیاز در استریپینگ وقتی که از اسید لاکتیک به عنوان یک عامل

کمپلس‌ساز استفاده می‌گردد، است. یون‌های عناصر نادر در فاز آبی می‌توانند تشکیل کمپکس‌های متنوع با اسید لاکتیک بدهند به هر حال کمپکس‌های خاصی در محلول آبی تحت شرایط آزمایشگاهی پایدار است. بعد از استخراج عناصر نادر، تعدادی از یون‌های هیدروژن در رافینت با لاکتات ترکیب شده و اسیدیته فاز آبی را کاهش می‌دهد و اثر افزایش اسیدیته در اثر استخراج عناصر نادر با حلال آلی را کاهش می‌دهد (Yin et al., 2013).

کمپکس‌های متفاوت از عناصر نادر با توجه به غلظت آن در فاز آبی به صورت فرمول‌های (۳-۴) تا (۵-۴) تشکیل می‌گردند بنابراین کمپکس‌های عناصر با اسید لاکتیک می‌تواند باردار یا بدون بار باشد.



با محاسبه نسبت مولار اسید لاکتیک به مولار یون‌های عناصر نادر موجود در محلول (۱۶۰ برابر)، به این نتیجه می‌توان دست یافت که غلظت اسید لاکتیک بسیار بالا بوده و احتمال تشکیل کمپکس بی بار در فاز آبی بسیار زیاد است. اسید لاکتیک با بعضی از عناصر نادر موجود در فاز آبی ابتدا تشکیل کمپکس می‌دهد به طوری که آن عنصر با تشکیل کمپکس از حالت یونی خارج شده و دیگر بوسیله استخراج کننده آلی (کاتیونی) قابل استخراج نمی‌باشد. pH در رقابت بین یون‌های عناصر نادر با اسید لاکتیک برای تشکیل کمپکس بسیار با اهمیت است به همین دلیل به نظر می‌رسد از بین عناصر نادر مورد مطالعه، گادولینیم بیشترین تمایل به تشکیل کمپکس با اسید لاکتیک را در pH ۲ دارد و با تشکیل کمپکس با اسید لاکتیک به صورت کمپکس در فاز آبی باقی می‌ماند. بعد از افزودن عامل کمپلس‌ساز و تشکیل کمپکس، یون‌های باقی مانده با حلال آلی تشکیل کمپکس می‌دهند و از فاز آبی به فاز آلی انتقال می‌یابند. به نظر می‌رسد که این یکی از دلایل اصلی کاهش درصد استخراج گادولینیم با افزودن اسید لاکتیک در این pH باشد. EDTA نیز به عنوان یک عامل

کمپلس‌ساز استفاده گردید که باعث کاهش شدید درصد استخراج عناصر نادر در سیستم ترکیبی دپا با سیانکس ۲۷۲ شده است که به احتمال قوی عمل ماسکینگ EDTA در pH ۲ از دلایل اصلی کاهش درصد استخراج عناصر نادر بوسیله EDTA بوده است. لازم به ذکر است این عامل کمپلکس-ساز توسط دیگر محققین مورد استفاده قرار گرفت و در تفسیر دلیل کاهش درصد استخراج در استفاده از این عامل کمپلس‌ساز از اصطلاح ماسکینگ استفاده شده است (Sun et al, 2004).

فصل ۵

بهینه سازی پارامترهای موثر بر استخراج و جدایش عناصر نادر با طراحی آزمایش‌ها

۵-۱-مقدمه

طراحی آزمایش‌ها مدتی است که در تحقیقات مهندسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر در عملیات معدنی و از جمله فرآوری مواد معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. طراحی آزمایش‌ها^{۵۲} شامل یک آزمایش یا یک سری از آزمایش‌ها می‌شود که به طور آگاهانه در متغیرهای ورودی تغییراتی ایجاد می‌گردد تا از این طریق میزان تغییرات حاصل، در پاسخ خروجی فرآیند مشاهده و شناسایی شود. روش‌های طراحی آزمایش را می‌توان در توسعه یا رفع مشکلات فرآیند و نتیجتاً بهبود عملکرد آن، موثر دانست. کاربرد این فنون می‌تواند باعث بهبود بازیابی، کاهش زمان انجام آزمایش‌ها و یا حتی

کاهش هزینه‌ها گردد. مراحل مختلف استفاده از طراحی آزمایش‌ها را می‌توان به شرح ذیل بر شمرد (نورالسنا، ۱۳۷۶):

الف- طراحی آزمایش: در این مرحله ابتدا پارامترهای مورد مطالعه و سطوح تغییرات آن‌ها براساس نظر کارشناسانه محقق انتخاب می‌شود. بعد از انتخاب پارامترها آرایه یا چارچوب و نظم انجام آزمایش‌ها تعیین می‌شود. مرحله بعد تعیین فاکتورها و تاثیرات متقابل در ستون مربوط به آرایه می‌باشد (در روش فاکتوریل جزئی این مرحله برای جلوگیری از اختلاط تاثیر پارامترها دارای اهمیت بسیار است). بعد از انتخاب ستون‌ها شرایط هر آزمایش تعیین می‌شود. مرحله آخر ترتیب انجام آزمایش‌ها و تعداد تکرار آن‌ها می‌باشد.

ب- انجام آزمایش‌ها: در این مرحله با توجه به نظم و ترتیب انتخاب شده، آزمایش‌ها انجام و پاسخ‌های سیستم اندازه‌گیری می‌شود. باید به این نکته توجه نمود که جهت کاهش خطاهای ممکن، انتخاب تصادفی شماره آزمایش و همچنین تکرار و بلوک‌بندی حائز اهمیت می‌باشد.

ج- تحلیل نتایج: در این مرحله تاثیر فاکتورها به طور جداگانه و همچنین تاثیرات متقابل (اندرکنش) شناخته می‌شوند. دقت در ماهیت و معنی اندرکنش حائز اهمیت است. باید به این نکته توجه نمود که در آزمایش‌های بهینه‌سازی و کنترل نتایج فقط سطوح فاکتورها تغییر می‌کند و تغییر تاثیر متقابل ممکن نیست. بخش دیگر تحلیل نتایج، محاسبه اهمیت و تاثیر نسبی (به صورت درصد) فاکتورها می‌باشد و بخش نهائی تحلیل نتایج، انجام آزمایش‌ها در شرایط بهینه می‌باشد.

د- اعتبار بخشی به آزمایش‌ها: در این مرحله آزمایش‌های تکمیلی برای اعتبار بخشی به یافته‌ها و تکرار آزمایش‌ها برای تایید نتایج صورت می‌گیرد. در صورت رعایت موارد فوق و تحلیل چند جانبه پاسخ سیستم، طراحی آماری آزمایش‌ها دارای خصوصیات: (۱) کارائی بالا، (۲) استفاده حداکثر از کم-ترین داده‌های موجود، (۳) صرفه جوئی قابل توجه در وقت و هزینه، (۴) امکان بهینه‌سازی و پیش بینی پاسخ سیستم در شرایط معین و (۵) بدست آوردن تاثیر و میزان (سنگینی) تاثیر پارامترها بر پاسخ‌های سیستم می‌باشد.

ه- تحلیل آماری یک فرآیند و بهینه‌سازی: معمولاً در یک آزمایش ویژگی شناسی، هدف تعیین متغیرهایی است که بر متغیر پاسخ اثر می‌گذارند، بعد از انجام این آزمایش مرحله بعدی بهینه‌سازی خواهد بود و یا به عبارت دیگر تعیین ناحیه‌ای که متغیرهای مهم در آن قرار می‌گیرند و باعث می‌شوند تا بهترین پاسخ حاصل گردد و به عنوان مثال اگر متغیر پاسخ بازده در نظر گرفته شود، باید به دنبال ناحیه‌ای گشت که بیش‌ترین بازده را در بر دارد.

۵-۲- روش و طرح انجام آزمایش‌های استخراج و جدایش با حلال آلی

به منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی عوامل موثر بر فرآیند استخراج، پس از شناسایی فاکتورهای موثر و دامنه تغییرات، ۵ فاکتور موثر و مهم (pH ابتدایی نه تعادلی، نسبت حجم سیانکس ۲۷۲ به دپا، غلظت حلال‌های آلی، زمان و غلظت اسید لاکتیک) که قابل کنترل و به طور کمی قابل تغییر بودند، انتخاب شدند. سپس طرح‌ریزی انجام آزمایش‌ها با استفاده از روش سطح-پاسخ^{۵۳} (طرح مرکب مرکزی^{۵۴}) انجام گرفت و تست‌های آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های معرف آزمایشگاهی (محلول سنتتیک) انجام شد که عوامل موثر به همراه مقادیر آن‌ها در جدول (۵-۱) آمده است.

طرح انجام آزمایش‌ها با روش سطح-پاسخ و طرح مرکب مرکزی شامل ۲۹ آزمایش به صورت فاکتوریل جزئی (2^{5-1})، ۱۰ آزمایش محوری و ۳ آزمایش در نقطه مرکزی بود. ماتریس طرح آزمایش‌های انجام شده از ترکیب سطوح مختلف پارامترهای مورد نظر (۲۹ آزمایش) و مقادیر محاسبه شده متغیر پاسخ برای هر آزمایش شامل درصد استخراج عناصر نادر دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم در جدول (۵-۲) آورده شده است. ترتیب انجام این آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است.

جدول (۵-۱) عوامل موثر به همراه سطوح براساس طرح مرکب مرکزی

فاکتورها	علامت	سطح پایین محوری (-۱/۵)	سطح پایین فاکتوریل (-۱)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای فاکتوریل (+۱)	سطح بالای محوری (+۱/۵)
pH	A	۰/۵	۱	۲	۳	۳/۵
نسبت حجم سیانکس ۲۷۲ به دپا	B	۰/۲۵	۱	۲/۵	۴	۴/۷۵
غلظت حلال‌های آلی (مولار)	C	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱۵	۰/۱۷۵
زمان (دقیقه)	D	۲/۵	۵	۱۰	۱۵	۱۷/۵
غلظت اسید لاکتیک (مولار)	E	۰/۲	۰/۴	۰/۸	۱/۲	۱/۴

۵-۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۵-۳-۱- مدل سازی

به منظور مدل سازی، آنالیز واریانس مدل تعیین شده برای تخمین پارامترهای آماری بوسیله نرم افزار Design Expert (DX7)، انجام گرفت. در آنالیز واریانس هدف شناسایی عوامل موثر و همچنین ترتیب آن‌ها از نظر اهمیت در پاسخ آزمایش‌ها با انجام یک سلسله عملیات ریاضی است. نتایج حاصل از آنالیز واریانس برای انتخاب مدل باید به گونه‌ای باشد که مدل انتخابی معنی دار (میزان احتمال P کمتر از ۰/۰۵) باشد. ضمناً برای آن که یک مدل توانایی خوبی برای برازش اطلاعات داشته باشد لازم است که R^2 بالای ۰/۸ باشد. نتایج آنالیز واریانس بوسیله مدل سطح-پاسخ و طرح مرکب مرکزی با استفاده از مدل درجه دوم بعد از حذف متغیرهای غیر مهم در جدول (۵-۳) آورده شده است.

جدول (۲-۵) ماتریس طرح مرکب مرکزی کسری انجام آزمایش‌ها و مقادیر پاسخ (درصد استخراج عناصر نادر)

درصد استخراج				پارامترهای طراحی					شماره آزمایش	
E La	E Nd	E Gd	E Dy	E	D	C	B	A	آزمایشگاهی	استاندارد
۰/۶۰	۱/۶۷	۲۸/۵۷	۸۶/۱۵	۰/۴	۱۵	۰/۱۵	۴	۱	۱	۱۵
۰/۴۵	۰/۷۹	۱۳/۰۴	۷۷/۵۸	۱/۲	۵	۰/۱۵	۴	۱	۲	۷
۰/۱۶	۹/۰۹	۷۶/۵۲	۹۸/۱۵	۰/۴	۵	۰/۱۵	۱	۱	۳	۵
۲۸/۸۱	۶۴/۰۳	۹۴/۶۸	۹۸/۹۱	۱/۲	۵	۰/۰۵	۴	۳	۴	۴
۴۶/۵۲	۹۹/۲۵	۹۹/۶۶	۹۹/۹۵	۰/۸	۱۰	۰/۱۷۵	۲/۵	۲	۵	۲۲
۵۷/۱۳	۹۱/۳۰	۹۹/۹۶	۹۹/۹۶	۰/۴	۱۵	۰/۰۵	۴	۳	۶	۱۲
۱۱/۵۷	۲۰/۶۳	۹۲/۰۱	۹۹/۳۰	۰/۸	۱۰	۰/۱	۴/۷۵	۲	۷	۲۰
۲۴/۹	۷۱/۴۱	۹۸/۵	۹۹/۸۷	۰/۸	۱۰	۰/۱	۲/۵	۲	۸	۲۷
۱۶/۸۲	۸۴/۰۲	۹۹/۲۷	۹۹/۹۱	۱/۴	۱۰	۰/۱	۲/۵	۲	۹	۲۶
۱/۶۳	۰/۲۰	۱۰/۷۱	۷۱/۵۹	۱/۲	۵	۰/۰۵	۱	۱	۱۰	۱
۰/۳۷	۱/۲۸	۰/۲۰	۰/۶۸	۰/۸	۱۰	۰/۱	۲/۵	۰/۵	۱۱	۱۷
۵/۸۵	۲/۹۱	۰/۷۰	۱۹/۳۵	۰/۴	۵	۰/۰۵	۴	۱	۱۲	۳
۸۹/۷۴	۹۹/۷۷	۹۹/۸۷	۹۹/۸۶	۱/۲	۵	۰/۱۵	۱	۳	۱۳	۶
۰/۲۶	۱۳/۰۴	۸۲/۲۷	۹۸/۷۸	۱/۲	۱۵	۰/۱۵	۱	۱	۱۴	۱۳
۸۹/۷۹	۹۹/۸۵	۹۷/۴۶	۹۹/۷۵	۰/۴	۱۵	۰/۱۵	۱	۳	۱۵	۱۴
۷۰/۱۴	۹۸/۳۵	۹۹/۸۲	۹۹/۲۰	۱/۲	۱۵	۰/۰۵	۱	۳	۱۶	۱۰
۲۴/۸۵	۷۱/۷۵	۹۸/۹۳	۹۹/۹۱	۰/۸	۱۰	۰/۱	۲/۵	۲	۱۷	۲۸
۲۴/۸۰	۷۱/۶۵	۹۸/۵۵	۹۹/۸۹	۰/۸	۱۰	۰/۱	۲/۵	۲	۱۸	۲۹
۳۱/۷۸	۸۴/۴۷	۹۹/۵۳	۹۹/۹۷	۰/۴	۵	۰/۰۵	۱	۳	۱۹	۲
۱/۱۵	۰/۱۰	۰/۵۰	۱۶/۶۷	۱/۲	۱۵	۰/۰۵	۴	۱	۲۰	۱۱
۸۶/۱۱	۹۹/۶۸	۹۹/۹۲	۹۹/۹۱	۰/۸	۱۰	۰/۱	۲/۵	۳/۵	۲۱	۱۸
۲/۸۲	۴/۷۶	۱۳/۰۴	۷۴/۳۶	۰/۴	۱۵	۰/۰۵	۱	۱	۲۲	۹
۸۳/۷۷	۹۶/۳۸	۹۹/۸۰	۹۹/۹۳	۱/۲	۱۵	۰/۱۵	۴	۳	۲۳	۱۶
۲۹/۸۲	۶۲/۸۲	۹۸/۷۰	۹۹/۹۲	۰/۸	۱۰	۰/۰۲۵	۲/۵	۲	۲۴	۲۵
۳۷/۸۹	۸۵/۷۵	۹۹/۵۱	۹۹/۹۵	۰/۸	۱۷/۵	۰/۱	۲/۵	۲	۲۵	۲۴
۵/۹۳	۳۸/۲۷	۸۷/۴۸	۹۶/۷۹	۰/۸	۱۰	۰/۰۲۵	۲/۵	۲	۲۶	۲۱
۲۶/۳۳	۸۳/۱۴	۹۹/۳۷	۹۹/۹۳	۰/۸	۲/۵	۰/۱	۲/۵	۲	۲۷	۲۳
۷۶/۸۹	۹۹/۸۷	۹۹/۹۸	۹۹/۹۸	۰/۴	۵	۰/۱۵	۴	۳	۲۸	۸
۵۹/۶۹	۹۹/۷۶	۹۹/۹۸	۹۹/۹۸	۰/۸	۱۰	۰/۱	۰/۲۵	۲	۲۹	۱۹

جدول (۳-۵) آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای درصد استخراج عنصر دیسپروسیم

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
مدل	۳/۰۳E+۱۲	8	۳/۷۹E+۱۱	۶۶/۵۴	< ۰/۰۰۰۱
pH (A)	۱/۵۴E+۱۲	۱	۱/۵۴E+۱۲	۲۷۰/۲۶	< ۰/۰۰۰۱
نسبت حجم دو حلال (B)	۱/۲۵E+۱۱	۱	۱/۲۵E+۱۱	۲۱/۹۱	۰/۰۰۰۱
غلظت حلال‌های آلی (C)	۲/۸۳E+۱۱	۱	۲/۸۳E+۱۱	۴۹/۶۲	۰/۰۰۰۱
زمان (D)	۲/۷۳E+۹	۱	۲/۷۳E+۹	۰/۴۸	۰/۴۹۶۳
غلظت اسید لاکتیک (E)	۳/۱۴E+۹	۱	۳/۱۴E+۹	۰/۵۵	۰/۴۶۶۴
AB	۱/۵۴E+۱۱	۱	۱/۵۴E+۱۱	۲۷/۰۲	< ۰/۰۰۰۱
AC	۲/۹۸E+۱۱	۱	۲/۹۸E+۱۱	۵۲/۲۳	۰/۰۰۰۱
A ^۲	۶/۲۸E+۱۱	۱	۶/۲۸E+۱۱	۱۱۰/۲۳	۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۱/۱۴E+۱۱	۲۰	۵/۷۰E+۹		
انحراف استاندارد	میانگین	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	Adequate Precision
۷۵۴۷۲/۰۶	۸۱۳۶۳۹/۱	۰/۹۶۳۸	۰/۹۴۹۴	۰/۹۲۶	۲۶/۴۷۷

نتایج برگرفته از جدول (۳-۵) نشان می‌دهد که به ترتیب اثرات خطی pH (A)، غلظت اسید لاکتیک (E)، نسبت حجم دو حلال (B)، غلظت حلال آلی (C)، تأثیر متقابل یا هم زمان pH و نسبت حجم دو حلال آلی (A×B)، تأثیر متقابل pH، اثرات quadratic (درجه دومی) pH (A²) و غلظت حلال آلی (A×C) به طور آماری به ترتیب از مهم‌ترین پارامترها با سطح اعتماد ۹۵٪ هستند.

بنابراین با توجه به شناسایی پارامترهای مهم و موثر بر درصد استخراج دیسپروسیم مدل ریاضی

پیشنهادی شامل این پارامترهای مهم بر اساس مقادیر کد عبارت است از:

$$(E \text{ dy})^3 = +977861.7 + 274033.8 \times A - 78023.6 \times B + 117425.5 \times C + 11550.39 \times D - 12376.8 \times E + 98086.62 \times A \times B - 136366 \times A \times C - 232315 \times A^2 \quad (3-5)$$

ضرائب تعیین R²، Adjusted R² به ترتیب ۰/۹۶۳۸ و ۰/۹۴۹۳ برای درصد استخراج دیسپروسیم

بدست آمد. این امر نشان می‌دهد که مدل می‌تواند با دقت ۹۲/۶۰٪ درصد استخراج دیسپروسیم را

پیش‌بینی کند. معیار دیگر برای ارزیابی مدل، دقت کافی^{۵۵} است که معیار نسبت هشدار به اغتشاش می‌باشد و میزان مطلوب آن باید بزرگتر از ۴ باشد. در این مورد میزان دقت کافی، ۲۶/۴۷۷ بدست آمد که نشان دهنده مناسب بودن مدل برای هدایت فضای طرح می‌باشد.

جدول (۴-۵) نتایج آنالیز واریانس را برای مدل‌سازی درصد استخراج گادولینیم ارائه می‌دهد که به ترتیب اثرات خطی pH (A)، غلظت حلال‌های آلی (C)، نسبت حجم دو حلال (B)، اثرات quadratic (درجه دومی) pH (A^2)، تأثیر متقابل یا هم‌زمان pH و غلظت حلال‌های آلی ($A \times C$)، تأثیر متقابل یا هم‌زمان pH و نسبت حجم دو حلال آلی ($A \times B$)، تأثیر متقابل زمان و غلظت اسید لاکتیک ($D \times E$) و تأثیر متقابل نسبت حجم دو حلال و غلظت حلال آلی ($B \times C$) به طور آماری از مهم‌ترین پارامترها با سطح اعتماد ۹۵٪ می‌باشند و همه بطور آماری معنی‌دار و مهم می‌باشند.

در نهایت مدل ریاضی پیشنهادی شامل این پارامترها است که نشان دهنده‌ی ارتباط بین درصد استخراج گادولینیم و پارامترهای مهم می‌باشد، عبارت است از:

$$(EGd) = +94.02 + 34.89 \times A - 7.51 \times B + 9.60 \times C + 1.29 \times D - 0.69 \times E + 8.59 \times A \times B - 10.77 \times A \times C - 5.47 \times B \times C + 6.36 \times D \times E - 26.25 \times A^2 \quad (4-5)$$

ضرائب تعیین R^2 ، Adjusted R^2 به ترتیب ۰/۹۶۷۱ و ۰/۹۴۸۹ برای درصد استخراج گادولینیم بدست آمد. این امر نشان می‌دهد که مدل می‌تواند با دقت ۹۰/۶۵٪ درصد استخراج گادولینیم را پیش‌بینی کند. در این مورد میزان دقت کافی، ۲۳/۴۴۵ بدست آمد که نشان دهنده هشدار به اغتشاش کافی و در نتیجه مناسب بودن مدل برای هدایت فضای طرح می‌باشد. جدول (۵-۵) نتایج آنالیز واریانس را برای مدل‌سازی درصد استخراج نئودیمیم ارائه می‌دهد.

نتایج جدول (۵-۵) نشان می‌دهد که به ترتیب اثرات خطی pH (A)، نسبت حجم دو حلال (B)، غلظت حلال آلی (C)، اثرات quadratic (درجه دومی) pH (A^2) و اثرات درجه دوم نسبت حجم دو

حلال سیانکس به دپا (B^2) به طور آماری از مهم‌ترین پارامترها با سطح اعتماد ۹۵٪ می‌باشند و همه بطور آماری معنی دار و مهم می‌باشند.

جدول (۴-۵) آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای درصد استخراج گادولینیم

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
مدل	۴۰۲۲۸/۵۸	۱۰	۴۰۲۲/۸۶	۵۳/۰۰	< ۰/۰۰۰۱
pH (A)	۲۴۹۶۰/۸۳	۱	۲۴۹۶۰/۸۳	۳۲۸/۸۶	< ۰/۰۰۰۱
نسبت حجم دو حلال (B)	۱۱۵۶/۰۵	۱	۱۱۵۶/۰۵	۱۵/۲۳	۰/۰۰۱۰
غلظت حلال‌های آلی (C)	۱۸۹۰/۰۴	۱	۱۸۹۰/۰۴	۲۴/۹۰	۰/۰۰۰۱
زمان (D)	۳۴/۵۲	۱	۳۴/۵۲	۰/۴۵	۰/۵۰۸۷
غلظت اسید لاکتیک (E)	۹/۸۶	۱	۹/۸۶	۰/۱۲۹	۰/۷۲۲۸
AB	۱۱۸۱/۱۲	۱	۱۱۸۱/۱۲	۱۵/۵۶	۰/۰۰۰۹
AC	۱۸۵۶/۱۰	۱	۱۸۵۶/۱۰	۲۴/۴۵۴	۰/۰۰۰۱
BC	۴۷۸/۱۹	۱	۴۷۸/۱۹	۶/۳۰	۰/۰۲۱۸
DE	۶۴۷/۵۷	۱	۶۴۷/۵۷	۸/۵۳۱	۰/۰۰۹۱
A^2	۸۰۱۴/۲۸	۱	۸۰۱۴/۲۸	۱۰۵/۵۹	< ۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۱۳۶۶/۲۲۳	۱۸	۷۵/۹۰۱		
انحراف استاندارد	میانگین	R^2	Adjusted R^2	Predicted R^2	Adequate Precision
۸/۷۱۲	۷۵/۴۶۶	۰/۹۶۷۱	۰/۹۴۸۹	۰/۹۰۶۵	۲۳/۴۴۵

در نهایت مدل ریاضی پیشنهادی شامل این پارامترها است که نشان دهنده‌ی ارتباط بین درصد

استخراج نئودیمیم و پارامترهای مهم می‌باشد، عبارت است از:

$$(END^{0.25}) = +2.898 + 0.884 \times A - 0.179 \times B + 0.151 \times C + 0.039 \times D - 0.070 \times E - 0.457 \times A^2 - 0.219 \times B^2 \quad (5-5)$$

ضرائب تعیین R^2 ، Adjusted R^2 به ترتیب ۰/۹۲۱۴ و ۰/۸۹۵۲ برای درصد استخراج

نئودیمیم بدست آمد. این امر نشان می‌دهد که مدل می‌تواند ۸۲/۳۴٪ تغییر پذیری در پاسخ (درصد

استخراج) را بیان کند. در این مورد میزان دقت کافی، ۱۹/۷۷۳ بدست آمد که نشان دهنده هشدار به

اغتشاش کافی و در نتیجه مناسب بودن مدل برای هدایت فضای طرح می‌باشد. جدول (۵-۶) نتایج آنالیز واریانس را برای مدل‌سازی درصد استخراج لانتانیم را ارائه می‌دهد.

جدول (۵-۵) آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای درصد استخراج نئودیمیم

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
مدل	۲۰/۵۹	۷	۲/۹۴	۳۵/۱۸	< ۰/۰۰۰۱
pH (A)	۱۶/۰۴	۱	۱۶/۰۴	۱۹۱/۷۸	< ۰/۰۰۰۱
نسبت حجم دو حلال (B)	۰/۶۵	۱	۰/۶۶	۷/۸۴	۰/۰۱۰۷
غلظت حلال‌های آلی (C)	۰/۴۷	۱	۰/۴۷	۵/۶۵	۰/۰۲۷۱
زمان (D)	۰/۰۳	۱	۰/۰۳	۰/۳۸	۰/۵۰۸۷
غلظت اسید لاکتیک (E)	۰/۱۰	۱	۰/۱۰۱	۱/۲۱	۰/۲۸۴۵
A ^۲	۲/۳۹	۱	۲/۳۹	۲۸/۵۸	< ۰/۰۰۰۱
B ^۲	۰/۵۵	۱	۰/۵۵	۶/۶۰	< ۰/۰۱۷۹
باقیمانده	۱/۷۶	۲۱	۰/۰۸		
انحراف استاندارد	میانگین	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	Adequate Precision
۰/۲۸۹	۲/۴۱۹	۰/۹۲۱۴	۰/۸۹۵۲	۰/۸۲۳۴	۱۹/۷۷۲

جدول (۶-۵) آنالیز واریانس مدل ۲F1 با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای درصد استخراج لانتانیم

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
مدل	۲۴۷۸۰/۳۵	۶	۴۱۳۰/۰۵۹	۳۵/۵۶	< ۰/۰۰۰۱
pH (A)	۲۰۲۱۴/۶۹	۱	۲۰۲۱۴/۶۹	۱۷۴/۰۷	< ۰/۰۰۰۱
نسبت حجم دو حلال (B)	۵۲۶/۰۸۸	۱	۵۲۶/۰۹	۴/۵۳	۰/۰۴۴۷
غلظت حلال‌های آلی (C)	۲۰۱۴/۸۵	۱	۲۰۱۴/۸۵	۱۷/۳۵	۰/۰۰۰۴
زمان (D)	۳۷۵/۱۰	۱	۳۷۵/۱۰	۳/۲۳	۰/۰۸۶۰
غلظت اسید لاکتیک (E)	۳/۰۹	۱	۳/۰۹	۰/۰۳	۰/۸۷۲۰
AC	۱۶۴۶/۵۳	۱	۱۶۴۶/۵۳	۱۴/۱۲	< ۰/۰۰۱۱
باقیمانده	۲۵۵۴/۸۲	۲۲	۱۱۶/۱۳		
انحراف استاندارد	میانگین	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	Adequate Precision
۱۰/۷۷۶	۳۲/۲۸۱	۰/۹۰۶۵	۰/۸۸۱۰	۰/۸۳۳۶	۲۰/۴۵۴

نتایج جدول (۵-۶) نشان می‌دهد که به ترتیب اثرات خطی pH (A)، غلظت حلال آلی (C)، نسبت حجم دو حلال (B) و اثرات متقابل pH و غلظت حلال‌های آلی (AC) به طور آماری از مهم‌ترین پارامترها با سطح اعتماد ۹۵٪ می‌باشند و همه بطور آماری معنی دار و مهم می‌باشند. با توجه به آماره p، اسید لاکتیک تاثیر بارزی از خود در جدایش تفریقی نشان نداد اما به طور مقایسه-ای نسبت به دیگر عناصر نادر مورد مطالعه، تاثیرات متفاوتی در جدایش تفریقی مشاهده گردید. در نهایت مدل ریاضی پیشنهادی شامل این پارامترها است که نشان دهنده‌ی ارتباط بین درصد استخراج لانتانیم و پارامترهای مهم می‌باشد، عبارت است از:

$$(ELa) = +32.281 + 31.402 \times A - 5.065 \times B + 9.913 \times C + 4.277 \times D - 0.388 \times E + 10.144 \times A \times C \quad (۵-۶)$$

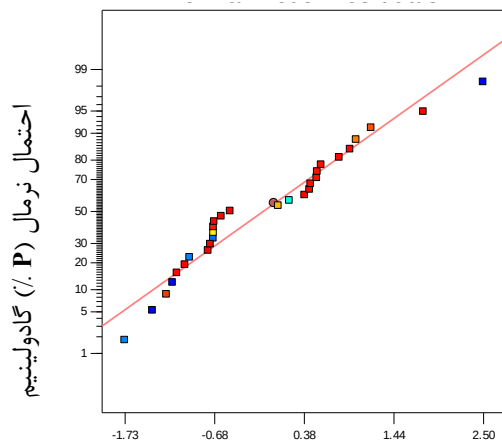
ضرائب تعیین R^2 ، Adjusted R^2 به ترتیب ۰/۹۰۶۵ و ۰/۸۸۱۰ برای درصد استخراج لانتانیم بدست آمد. این امر نشان می‌دهد که مدل می‌تواند با دقت ۸۳/۳۶٪ استخراج را پیش بینی بیان کند. در این مورد میزان دقت کافی، ۲۰/۴۵۴ بدست آمد که نشان دهنده هشدار به اغتشاش کافی و در نتیجه مناسب بودن مدل برای هدایت فضای طرح می‌باشد.

۵-۳-۲- آنالیز خطاهای حاصل از مدل‌سازی درصد استخراج دیسپروسیم، گادولینیم،

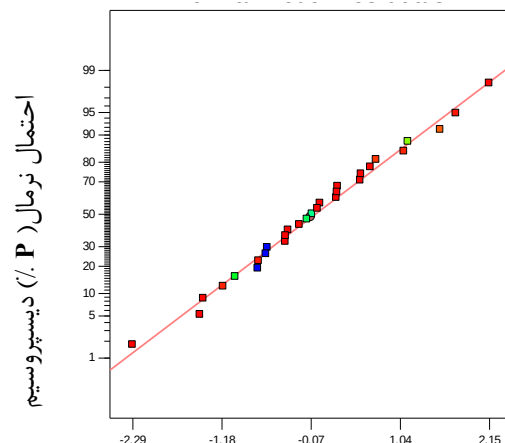
نئودیمیم و لانتانیم

به منظور بررسی صحت معادله رگرسیون برازش شده، در پیش مقادیر متغیر پاسخ به ازای سطوح مختلف فاکتورها، لازم است که باقیمانده‌ها (تفاوت مقادیر بدست آمده به وسیله مدل و مقادیر اندازه گیری شده در آزمایش‌ها) بررسی شوند. معیار بسیار مهم برای دستیابی به این هدف، نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها است. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها باید در امتداد یک خط راست و حول مقدار صفر متمرکز باشند. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌های حاصل از نرخ درصد استخراج

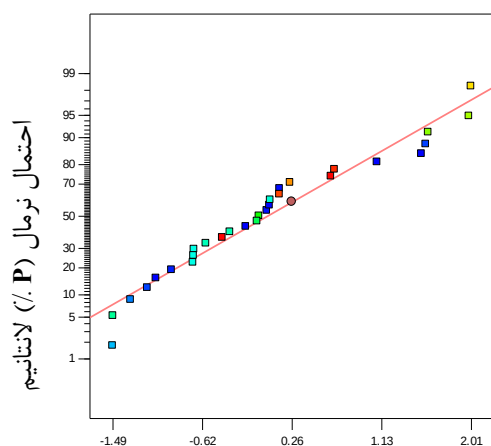
دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم در شکل (۵-۱) آورده شده و ملاحظه می‌شود که در امتداد یک خط راست واقع شده‌اند. بنابراین می‌توان ادعا نمود که مدل رگرسیون پیشنهادی، متغیر پاسخ (درصد استخراج) را در محدوده پارامترهای مورد بررسی به خوبی پیش‌بینی می‌کند. بنابراین با استفاده از این مدل تاثیر هر یک از پارامترها و مقادیر بهینه پاسخ قابل محاسبه است.



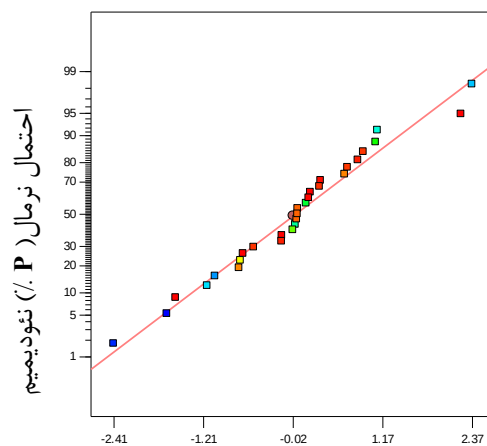
مانده خالص درونی (ب)



مانده خالص درونی (الف)



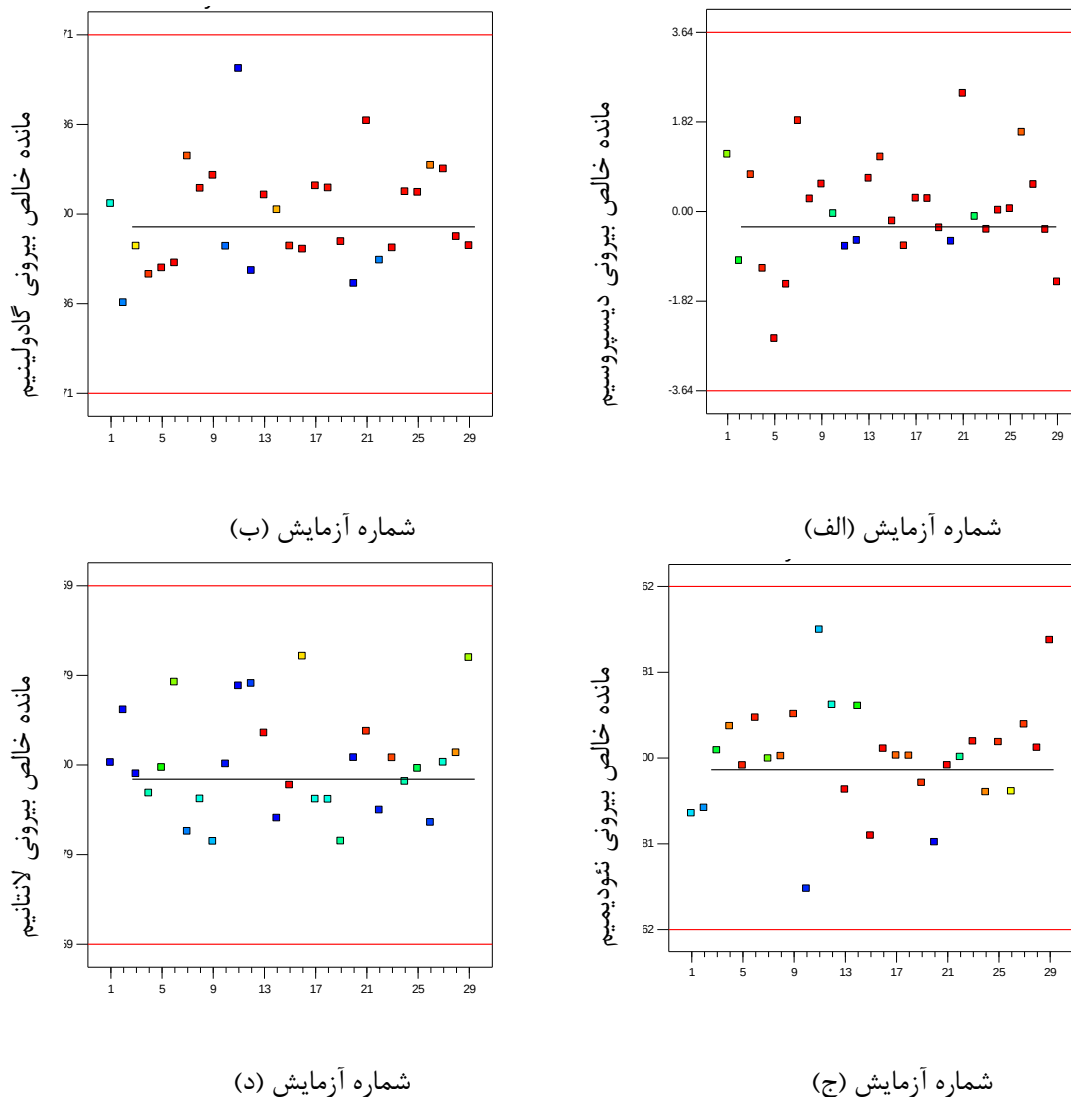
مانده خالص درونی (د)



مانده خالص درونی (ج)

شکل (۵-۱) نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د).

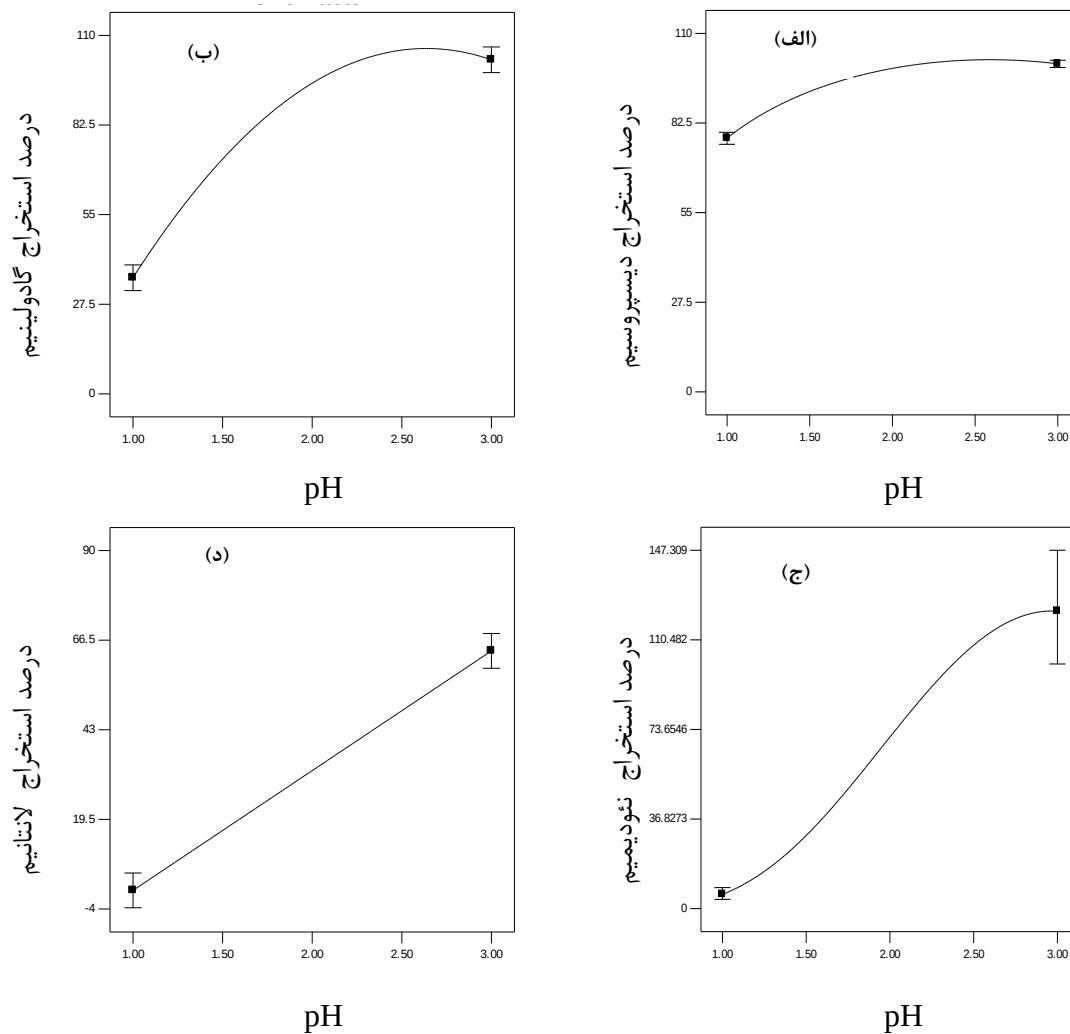
آنالیز مهم دیگری که در بررسی مدل و داده‌ها بکار می‌رود، بررسی مقادیر خارج از رده یعنی استفاده از نمودار Externally Studentized Residuals است (شکل (۵-۲)). انجام محاسبات مربوط به این نمودار به این صورت می‌باشد که ابتدا، داده‌های مربوط به یک آزمایش را بیرون از محاسبات نگه می‌دارند و سپس بوسیله داده‌های دیگر، پاسخ را توسط مدل محاسبه می‌کنند.



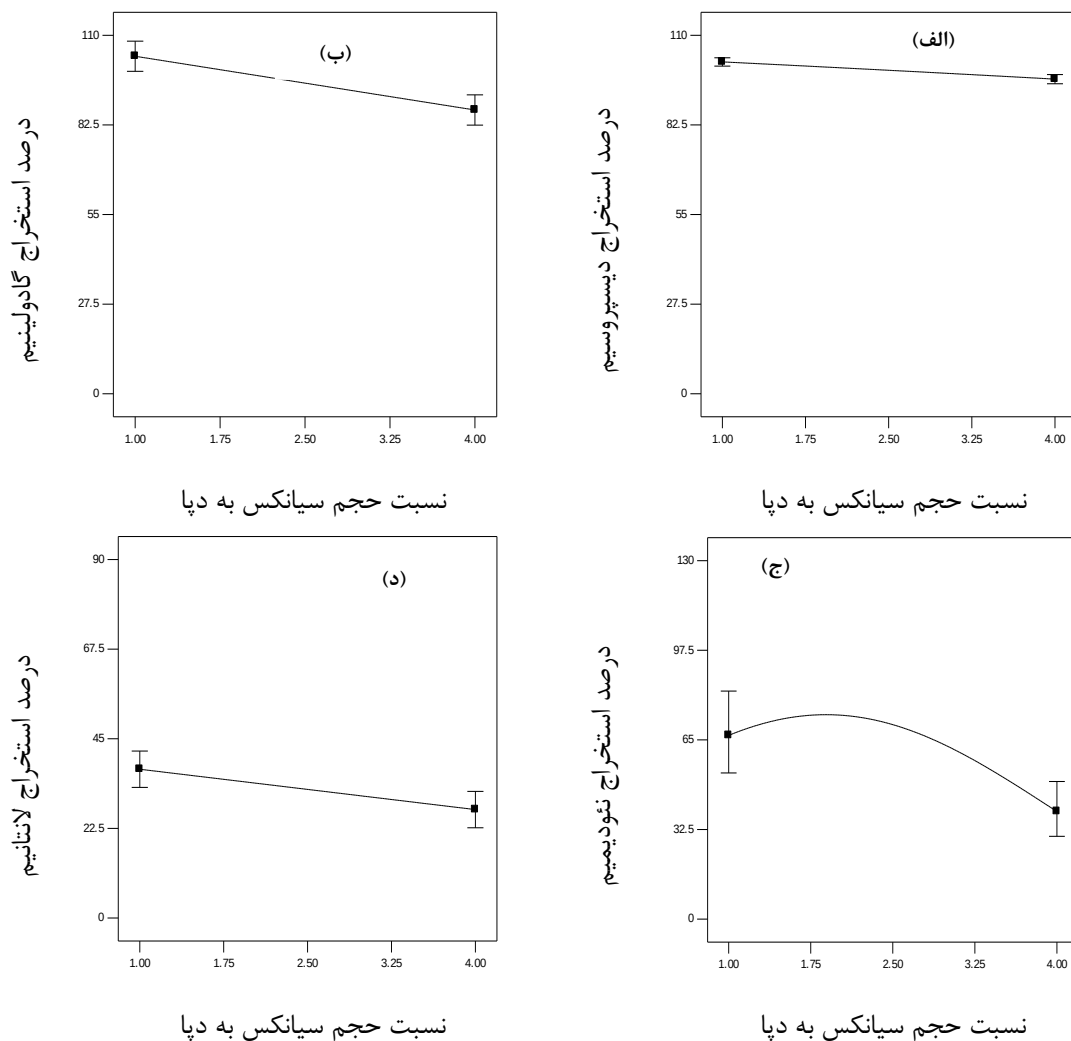
شکل (۵-۲): نمودار Externally Studentized Residuals (مانده استیودنتیده بیرونی) برای بررسی مقادیر خارج از رده مربوط به درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د).

به این ترتیب پاسخ محاسبه شده توسط مدل و پاسخ واقعی اندازه‌گیری شده که بیرون از محاسبات نگه داشته شده بودند، با یکدیگر مقایسه شده و باقیمانده محاسبه می‌شود. حال اگر باقیمانده محاسبه

شده مربوط به این آزمایش‌ها از خطوط حدی مشخص شده در بالا و پایین که توسط آزمون t محاسبه می‌شود تجاوز کند پاسخ اندازه‌گیری شده از لحاظ آماری به عنوان خارج از رده شناخته می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچ یک از داده‌ها خارج از رده نیستند.



شکل (۳-۵) تأثیر pH بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د).



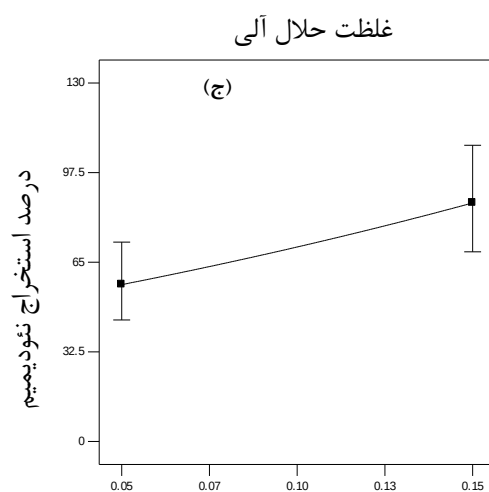
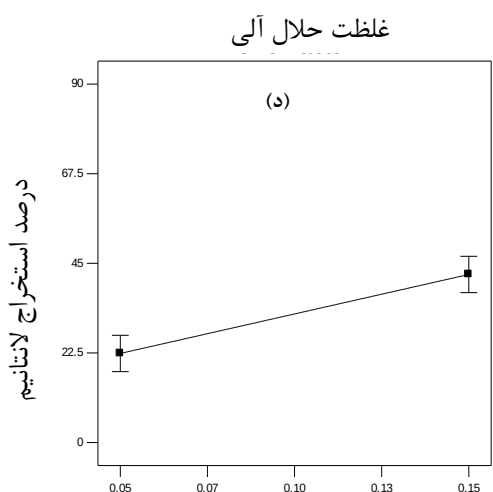
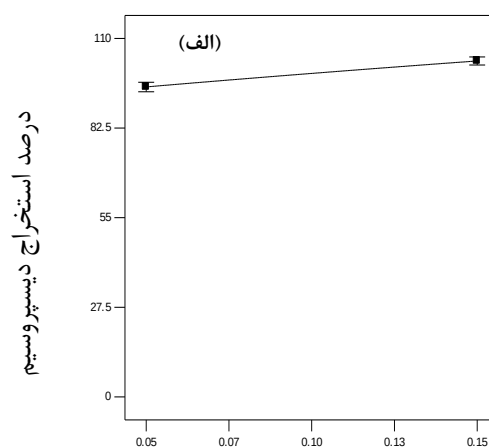
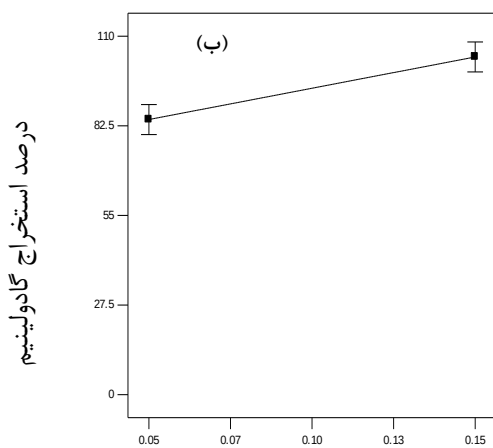
شکل (۴-۵) تأثیر نسبت حجم سیانکس به دپا بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د).

۵-۳-۳- بررسی تاثیر فاکتورها بر درصد استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و

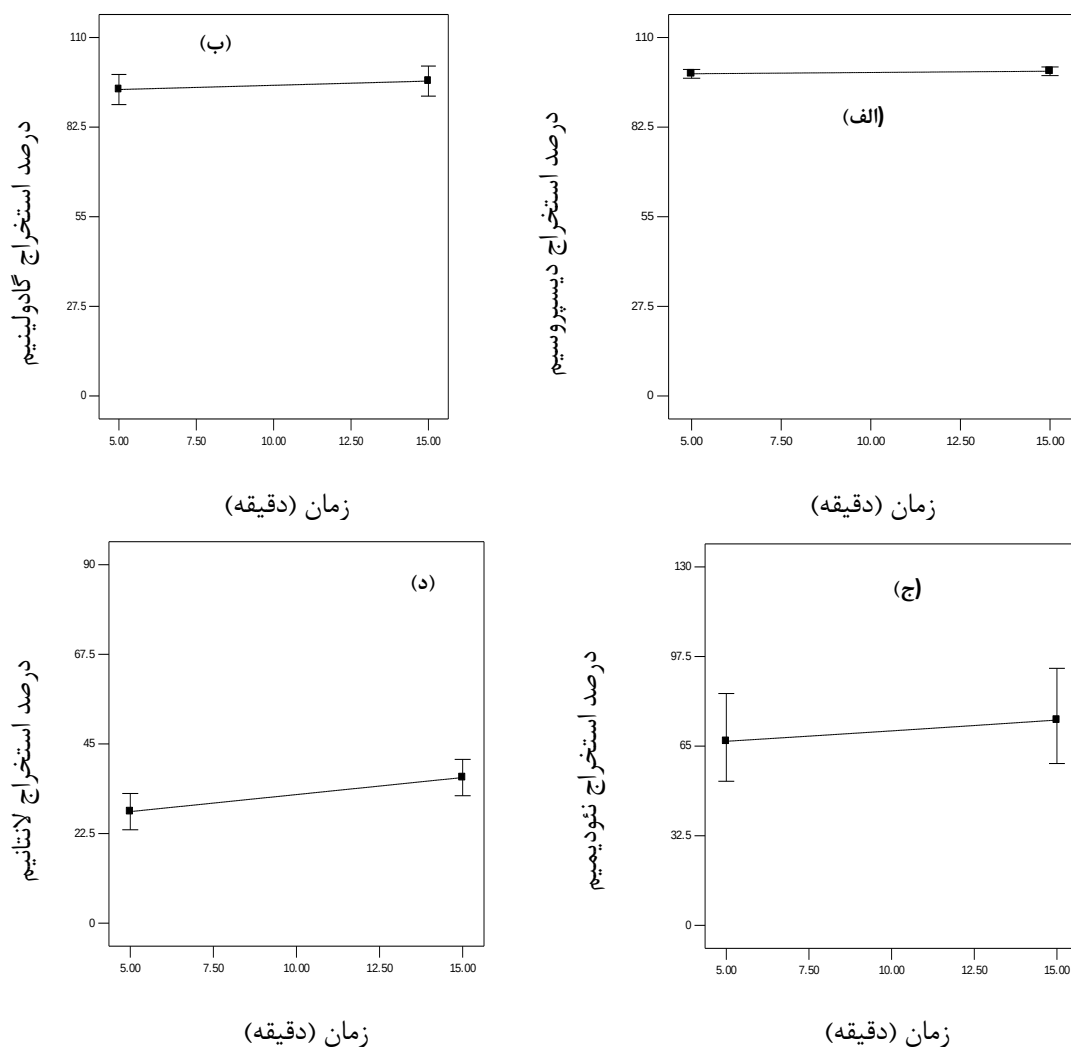
لانتانیم

بعد از انتخاب مدل رگرسیون مناسب، اطمینان از برازش مناسب مدل، شناسایی پارامترهای مهم از طریق آنالیز واریانس و توزیع مناسب باقیمانده‌ها، باید به بررسی چگونگی تاثیر این پارامترها پرداخت.

نمودار تاثیر پارامترهای اصلی بر درصد استخراج عناصر نادر در شکل‌های (۵-۳) تا (۵-۷) نشان داده شده است. در شکل‌ها، خطوط عمودی که در ابتدای و انتهای نمودارها به شکل بازه نشان داده شده‌اند کم‌ترین فاصله معنی‌دار بودن را در سطح اعتماد ۹۵٪ نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل (۵-۳) ملاحظه می‌شود فاکتور pH بیشترین تاثیر افزایشی را بر درصد استخراج عناصر نادر دارد و تاثیر آن بر درصد استخراج دیسپروسیم، گادولینیم و نئودیمیم به صورت منحنی درجه دو با شیب‌های مختلف و بر لانتانیم به صورت خطی است.



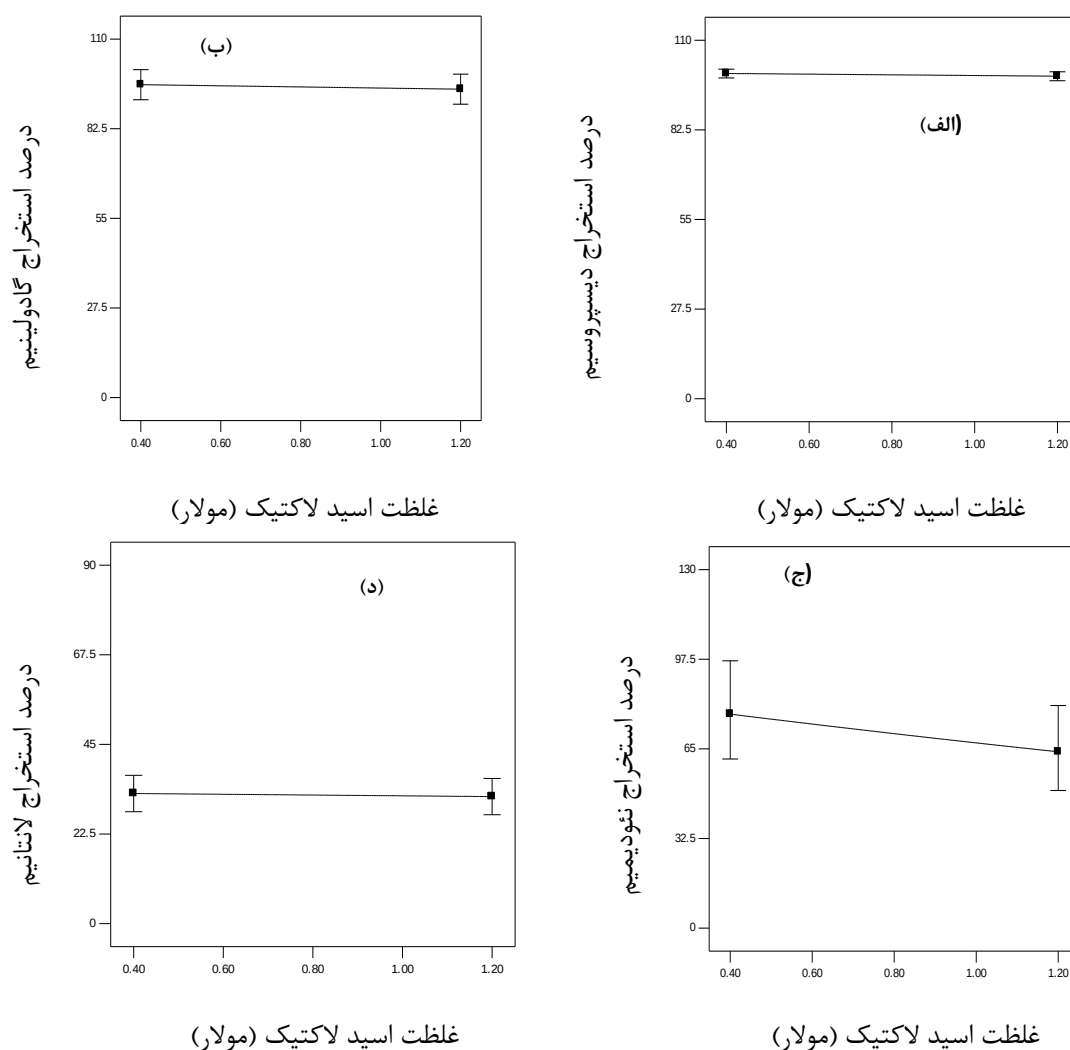
شکل (۵-۵) تاثیر غلظت حلال آلی بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د).



شکل (۵-۶) تأثیر زمان بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د).

غلظت حلال آلی درصد استخراج عناصر نادر را به صورت خطی با شیب‌های مختلف افزایش می‌دهد. زمان از پارامترهایی است که مورد بررسی قرار گرفت و کمترین تأثیر افزایشی را بر درصد استخراج عناصر نادر داشت. علاوه بر این مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت حجم سیانکس به دپا در محدوده مورد بررسی درصد استخراج دیسپروسیم، گادولینیم و لانتانیم به صورت خطی و برای نئودیمیم به صورت یک منحنی درجه دوم کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان به پایین بودن قابلیت استخراج سیانکس نسبت به دپا نسبت داد که با افزایش این نسبت باعث کاهش درصد استخراج عناصر مورد

مطالعه می‌گردد. غلظت اسید لاکتیک بیشترین تأثیر کاهشی را بر درصد استخراج نئودیمیم نسبت به دیگر عناصر نادر دارد.

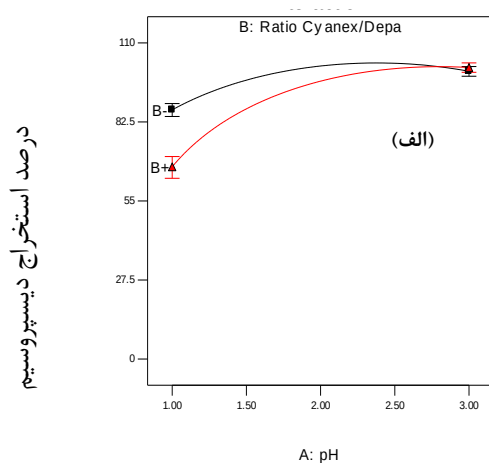
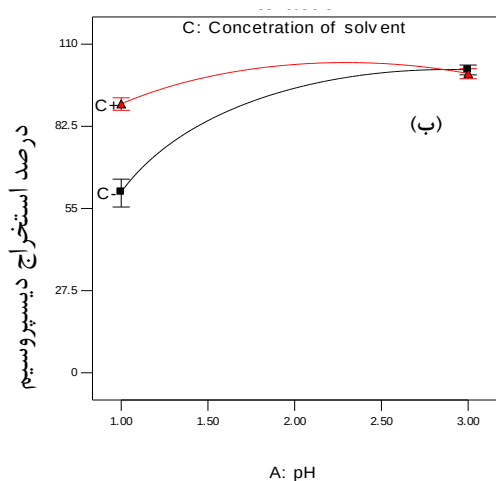


شکل (۵-۷) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، گادولینیم (ب)، نئودیمیم (ج) و لانتانیم (د).

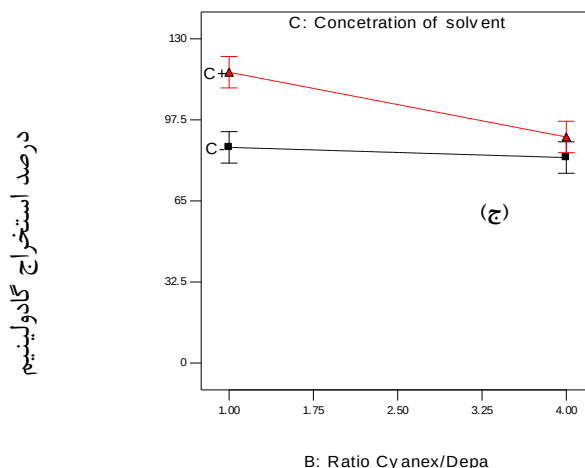
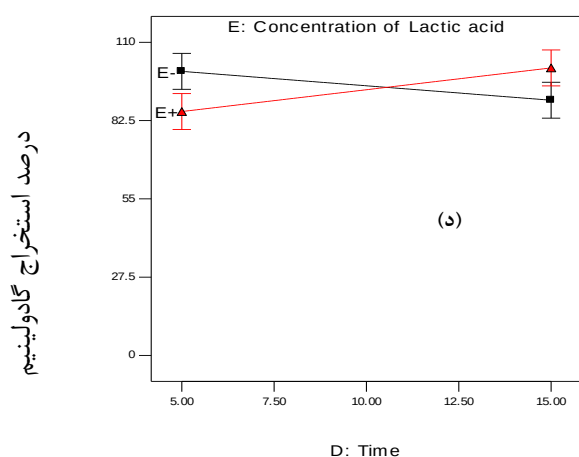
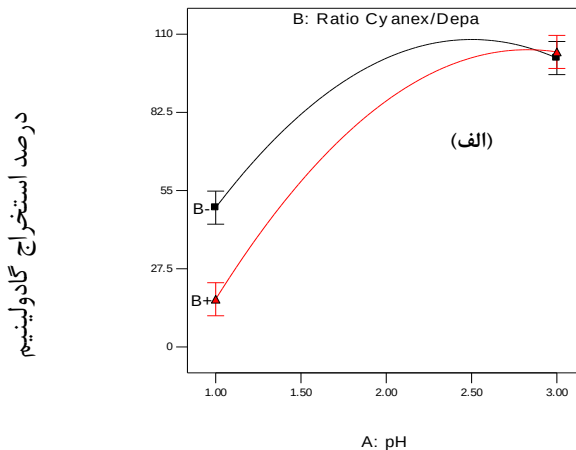
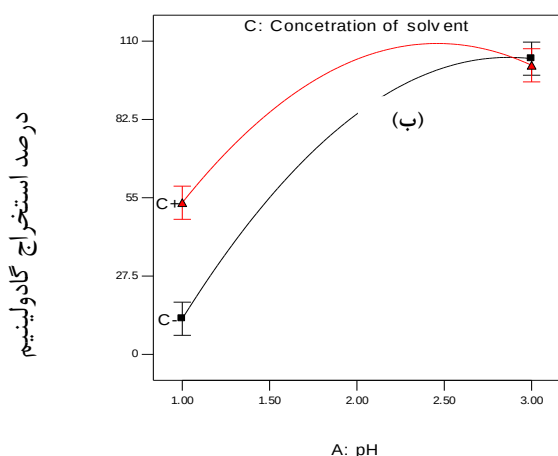
علاوه بر تاثیرات اصلی پارامترها، اندرکنش فاکتورها نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن‌ها در شکل‌های (۵-۸) تا (۵-۱۵) آمده است. نتایج حاصل بیانگر آن است که اندرکنش pH-نسبت حجم سیانکس به دپا و pH-غلظت حلال‌های آلی بر درصد استخراج دیسپروسیم به صورت سهمی درجه دو تأثیر مثبت دارد. با توجه به شکل (۵-۸-الف) حداقل و حداکثر نسبت سیانکس به دپا با افزایش

pH درصد استخراج دیسپروسیم را به صورت منحنی درجه ۲ افزایش می‌دهند به طوری که حداقل این نسبت (حجم سیانکس به دپا) با افزایش pH بیشتر درصد استخراج دیسپروسیم را افزایش می‌دهد.

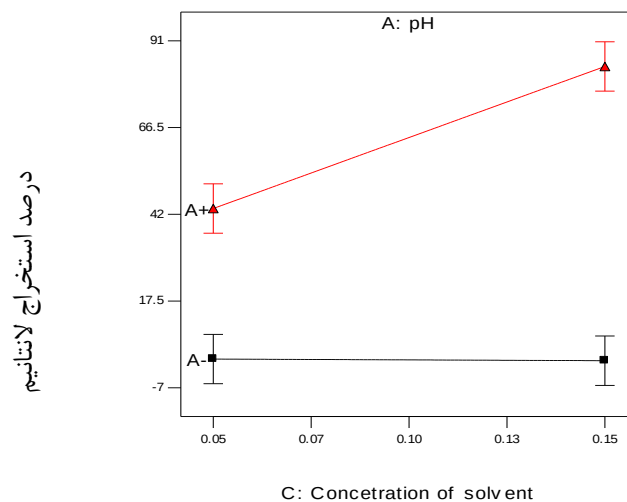
با توجه به شکل (۵-۸-ب) حداقل و حداکثر غلظت حلال‌های آلی با افزایش pH، باعث افزایش درصد استخراج به صورت منحنی درجه دو می‌شوند ولی حداکثر غلظت با افزایش pH باعث افزایش بیشتر درصد استخراج دیسپروسیم می‌شود. با توجه به شکل (۵-۹) حداقل و حداکثر نسبت سیانکس به دپا با افزایش pH درصد استخراج گادولینیم را به صورت منحنی افزایش می‌دهند به طوری که حداقل این نسبت باعث افزایش بیشتر درصد استخراج گادولینیم می‌شود. با توجه به شکل (۵-۹-ب) حداقل و حداکثر غلظت حلال آلی با افزایش pH درصد استخراج گادولینیم را به صورت منحنی درجه دو افزایش می‌دهند به طوری که حداکثر غلظت با افزایش pH، درصد استخراج گادولینیم را بیشتر افزایش می‌دهد. با توجه به شکل (۵-۹-ج) در حداقل غلظت حلال‌های آلی با افزایش نسبت سیانکس به دپا، درصد استخراج گادولینیم تغییری نمی‌کند در صورتی که در حداکثر غلظت حلال آلی با افزایش نسبت حجم سیانکس به دپا، درصد استخراج گادولینیم به صورت خطی کاهش می‌یابد. با توجه به شکل (۵-۹-د) می‌توان فهمید که در حداکثر غلظت اسید لاکتیک با افزایش زمان، درصد استخراج گادولینیم به صورت خطی افزایش می‌یابد در صورتی که در حداقل غلظت اسید لاکتیک با افزایش زمان، درصد استخراج این عنصر به صورت خطی کاهش می‌یابد. با توجه به شکل (۵-۱۰) می‌توان فهمید که در pH حداقل، افزایش غلظت حلال‌های آلی تاثیری بر درصد استخراج لانتانیم ندارد چون در این pH یونیزاسیون حلال آلی به حداقل می‌رسد به همین دلیل افزایش غلظت تاثیری روی درصد استخراج ندارد. در pH حداکثر، افزایش غلظت حلال‌های آلی به صورت خطی باعث افزایش درصد استخراج این عنصر می‌گردد.



شکل (۸-۵) نمودار اثر متقابل pH-نسبت حجم سیانکس به دپا (الف) و اثر متقابل pH-غلظت حلال‌های آلی (ب) بر درصد استخراج دیسپروسیم

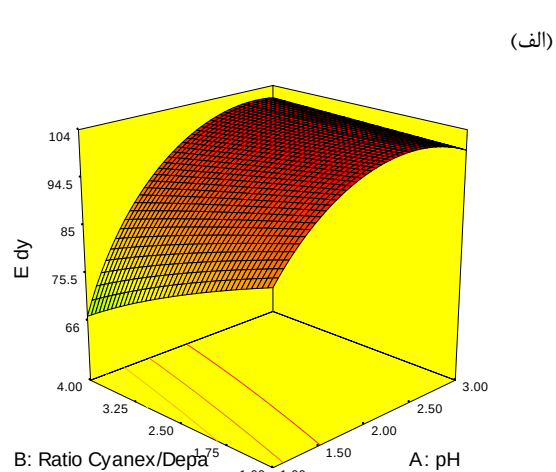
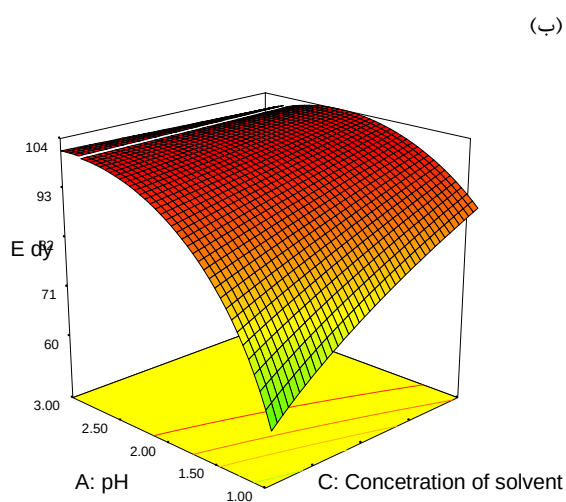


شکل (۹-۵) اثر متقابل pH-نسبت حجم سیانکس به دپا (الف)، اثر متقابل pH-غلظت حلال‌های آلی (ب)، اثر متقابل غلظت حلال‌های آلی-نسبت سیانکس به دپا (ج) و اثر متقابل غلظت اسید لاکتیک-زمان بر درصد استخراج گادولینیم

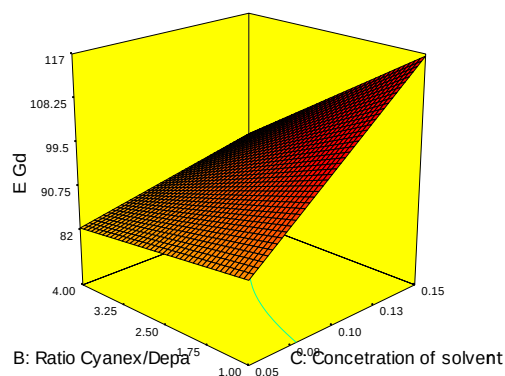


شکل (۵-۱۰) اثر متقابل غلظت حلال های آلی pH- بر درصد استخراج لانتانیم.

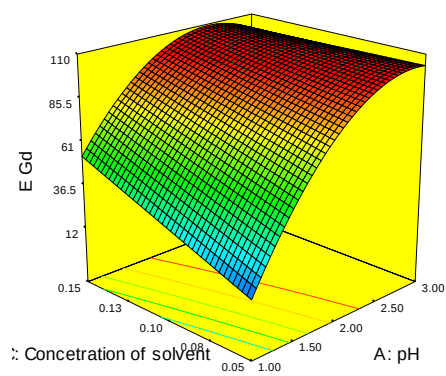
تفسیرهای انجام شده و نتایج بدست آمده از طریق نمودار سطوح هم تراز (۵-۱۱) که در آن دو فاکتور دو به دو در مقابل پاسخ خروجی (درصد استخراج عناصر نادر) رسم می شوند، بیشتر می تواند قابل درک باشد.



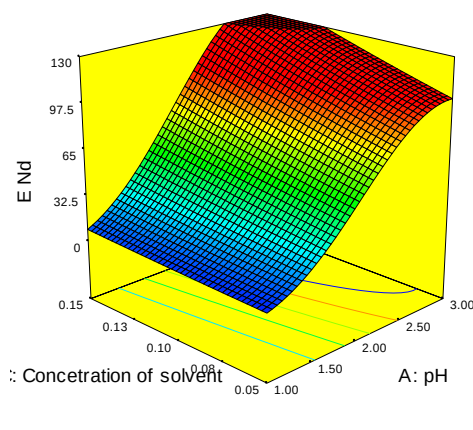
(ج)



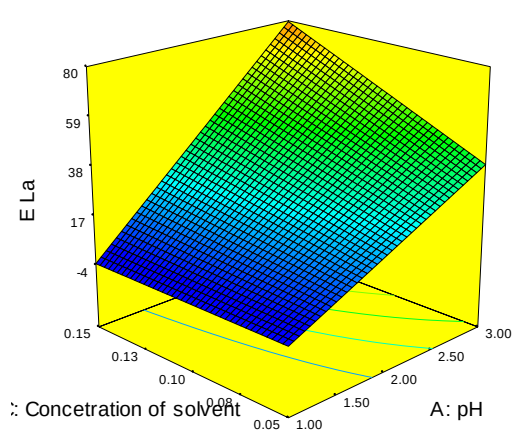
(د)



(ه)



(و)



شکل (۵-۱۱) سطوح تراز فاکتورهای مهم pH-نسبت حجم سیانکس به دپا بر درصد استخراج دیسپروسیم (الف)، pH-غلظت حلال های آلای بر درصد استخراج دیسپروسیم (ب)، غلظت حلال های آلای-نسبت حجم سیانکس به دپا بر درصد استخراج گادولینیم (ج)، pH-غلظت حلال های آلای بر درصد استخراج گادولینیم (د)، pH-غلظت حلال های آلای بر درصد استخراج نئودیمیم (ه) و pH-غلظت حلال های آلای بر درصد استخراج لانتانیم (و).

۵-۴- بهینه سازی پارامترهای فرآیند

مهم ترین هدف، بعد از مدل سازی و تعیین ارتباط بین پارامترها و درصد استخراج هر یک از عناصر نادر، بهینه سازی عددی شرایط عملیاتی بر مبنای هدف اول، جدایش عناصر نادر سنگین (حداکثر درصد استخراج عناصر نادر سنگین) از سبک (حداقل درصد استخراج عناصر نادر سبک) و در مراحل بعد، به ترتیب ماکزیمم و مینیمم نمودن درصد استخراج نئودیمیم و لانتانیم برای جدایش

تفریقی عناصر سبک و همچنین با ماکزیمم و مینییم نمودن درصد استخراج دیسپروسیم و گادولینیوم برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از همدیگر انجام می‌گیرد. بدین معنی که بازه سطوح پارامترهای در نظر گرفته شده در چه مقداری تنظیم شوند تا پاسخ آزمایش‌ها مطلوب‌تر گردند که دستیابی به این هدف با بکارگیری از اصول طراحی آزمایش‌ها و استفاده از نرم افزار Design Expert 7 امکان‌پذیر می‌باشد. بنابراین برای رسیدن به این شرایط مطلوب (گام اول جدایش عناصر نادر سنگین از سبک)، با ماکزیمم و مینییم کردن درصدهای استخراج عناصر نادر سنگین و سبک با استفاده از این نرم افزار انجام شد. نرم‌افزار به تحلیل نتایج مطابق با آزمایش‌ها پرداخته و در پایان با استفاده از این نرم افزار برای انجام آزمایش ۵ راه حل پیشنهادی مطابق جدول (۵-۷) ارائه گردید. لازم به ذکر است تمام این آزمایش‌ها بر روی محلول دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا در شرایطی که در جدول به آن اشاره شده است انجام گرفت.

جدول (۵-۷) تعیین شرایط آزمایش‌های بهینه بوسیله نرم افزار برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از سبک

درصد استخراج				پارامترهای طراحی					آزمایش
E La	E Nd	E Gd	E Dy	E	D	C	B	A	
۱/۸۲	۸/۳۱	۸۰/۵۸	۹۶/۶۲	۰/۴	۵	۰/۱۵	۱	۱	۱
۴/۴۲	۱۰/۷۱	۸۴/۲۵	۹۷/۵۴	۰/۴	۵	۰/۱۵	۱/۰۱	۱/۱	۲
۹/۲۸	۷/۱۳	۸۱/۲۰	۹۶/۵۴	۱/۲	۱۴/۶	۰/۱۵	۱	۱	۳
۹/۹۹	۸/۱۷	۷۵/۸۲	۹۶/۵۲	۰/۸۶	۱۵	۰/۱۵	۱	۱	۴
۱۲/۶۶	۱۳/۹۴	۶۲/۰۷	۹۲/۶۹	۱/۲	۹/۳	۰/۱۵	۳/۹۹	۱/۴	۵

جدول (۵-۷) به ترتیب آزمایش‌هایی با شرایط بهینه پیشنهادی به وسیله نرم افزار را برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از عناصر نادر سبک ارائه می‌دهد. در این جدول، شرایط آزمایش اول به عنوان شرایط اپتیمم (بهینه) انتخابی بر اساس آزمایش‌های تعیین شده بوسیله نرم‌افزار است که اگر شرایط در این مقادیر تنظیم شود، حداکثر و حداقل درصد استخراج عناصر نادر سنگین و سبک پیش‌بینی می‌شود. بعد از جدایش عناصر نادر سنگین از سبک، عملیات جدایش عناصر نادر

سنگین از همدیگر انجام می‌گیرد به همین منظور برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین، درصد استخراج دیسپروسیم و گادولینیم با نرم افزار به ترتیب ماکزیمم و مینیمم گردید و بعد از اجرای نرم افزار نتایج شرایط انجام آزمایش‌های بهینه بوسیله نرم افزار برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از همدیگر در جدول (۸-۵) آمده است.

جدول (۸-۵) تعیین شرایط آزمایش‌های بهینه بوسیله نرم افزار برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از همدیگر

درصد استخراج		پارامترهای طراحی					آزمایش
E Gd	E Dy	E	D	C	B	A	
۳۳/۸۵	۸۵/۵۵	۰/۴	۱۵	۰/۱۵	۴	۱/۱	۱
۲۹/۵۲	۸۳/۲۰	۱/۲	۵	۰/۱۵	۳/۶۳	۱	۲
۲۹/۵۹	۸۳/۲۲	۱/۲	۵	۰/۱۵	۳/۸۵	۱/۱	۳
۲۸/۱۸	۸۲/۵۳	۱/۲	۵	۰/۱۵	۳/۶۹	۱	۴
۴۱/۳۰	۸۸/۰۹	۰/۴	۱۵	۰/۱۵	۲/۹۸	۱/۴	۵

جدول (۹-۵) تعیین شرایط آزمایش‌های بهینه بوسیله نرم افزار برای جدایش تفریقی عناصر نادر سبک از همدیگر

درصد استخراج		پارامترهای طراحی					آزمایش
E La	E Nd	E	D	C	B	A	
۲۲/۸۳	۷۴/۴۳	۰/۴	۵	۰/۰۵	۲/۴۲	۲/۲	۱
۲۲/۲۶	۷۲/۳۴	۰/۴	۵/۱	۰/۰۵	۲/۴۴	۲/۲	۲
۲۱/۹۸	۷۱/۳۵	۰/۴۳	۵/۶	۰/۰۵	۲/۵	۲/۲	۳
۲۲/۰۵	۷۱/۳۷	۰/۴	۵/۲	۰/۰۵	۲/۵	۲/۲	۴
۲۱/۸۵	۷۰/۲۸	۰/۴	۵/۴	۰/۰۵	۲/۳۶	۲/۱	۵

به همین صورت، عملیات جدایش عناصر نادر سبک از همدیگر با ماکزیمم و مینیمم کردن درصد استخراج نئودیمیم و لانتانیم با نرم افزار انجام گرفت که نتایج تعیین شرایط آزمایش‌های بهینه بوسیله نرم افزار برای جدایش تفریقی عناصر نادر سبک از همدیگر در جدول (۹-۵) آمده است. به

منظور اعتبار سنجی مدل، ۳ آزمایش برای هر سناریوی در شرایط نقطه اپتیمم پیشنهادی انجام گرفت که نتیجه حاصل از تخمین و تصدیق مدل در جداول (۵-۱۰)، (۵-۱۱) و (۵-۱۲) آورده شده است.

جدول (۵-۱۰) سطح اپتیمم پیشنهادی برای جدایش تفریقی عناصر سنگین از سبک به همراه آزمایش‌های اعتبار سنجی مدل

درصد استخراج				پارامترهای طراحی					آزمایش
E La	E Nd	E Gd	E Dy	E	D	C	B	A	
۱/۸۲	۸/۳۱	۸۰/۵۸	۹۶/۶۲	۰/۴	۵	۰/۱۵	۱	۱	پیش‌بینی و اعتبار مدل
۲/۲۳	۷/۸۵	۷۹/۶۵	۹۳/۷۸	۰/۴	۵	۰/۱۵	۱	۱	اعتبارسنجی مدل

جدول (۵-۱۱) سطح اپتیمم پیشنهادی برای جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین به همراه آزمایش‌های اعتبار سنجی مدل

درصد استخراج				پارامترهای طراحی					آزمایش
E La	E Nd	E Gd	E Dy	E	D	C	B	A	
-	-	۳۳/۸۵	۸۵/۵۵	۰/۴	۱۵	۰/۱۵	۴	۱/۱	پیش‌بینی و اعتبار مدل
۰/۶۰	۱/۶۷	۲۷/۴۲	۸۵/۲۳	۰/۴	۱۵	۰/۱۵	۴	۱/۱	اعتبارسنجی مدل

جدول (۵-۱۲) سطح اپتیمم پیشنهادی برای جدایش تفریقی عناصر نادر سبک به همراه آزمایش‌های اعتبار سنجی مدل

درصد استخراج				پارامترهای طراحی					آزمایش
E La	E Nd	E Gd	E Dy	E	D	C	B	A	
۲۲/۸۳	۷۴/۴۳	-	-	۰/۴	۵	۰/۰۵	۲/۴۲	۲/۲	پیش‌بینی و اعتبار مدل
۲۱/۲۳	۷۳/۷۰	۹۹/۰۰	۹۹/۹۰	۰/۴	۵	۰/۰۵	۲/۵	۲/۲	اعتبارسنجی مدل

۵-۵-ارائه فلوشیت نهایی

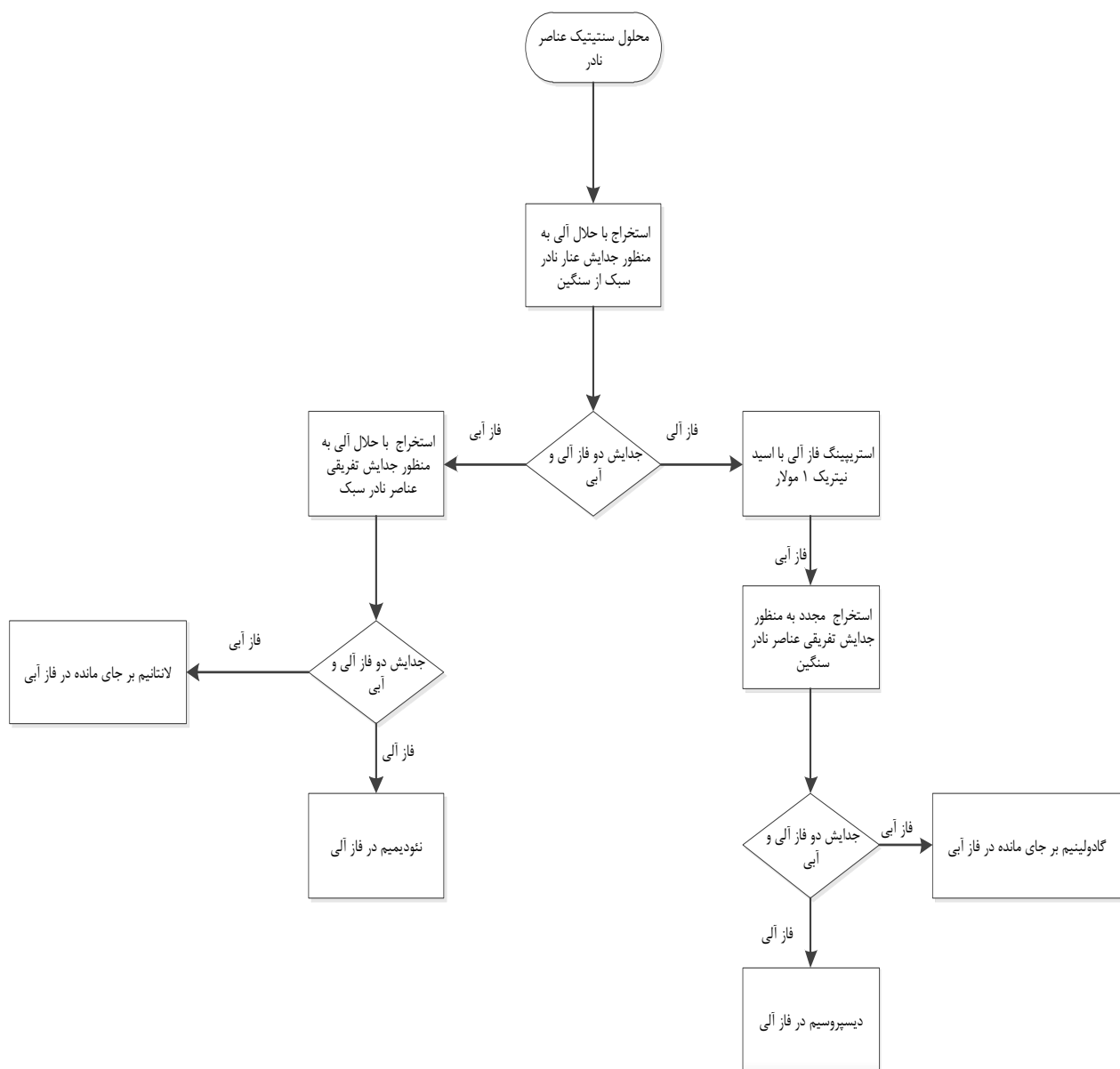
از نتایج شرایط بهینه درصد استخراج عناصر نادر سنگین، سبک در طراحی آزمایش‌ها و استریپینگ با ۱ مولار اسید نیتریک برای تهیه فلوشیت نهایی استفاده شد که در جدول (۵-۱۳) آمده است. نتایج درصد بازیابی جدایش تفریقی عناصر نادر سبک و سنگین در جدول (۵-۱۴) به همراه فلوشیت نهایی در شکل (۵-۱۲) آمده است.

جدول (۵-۱۳) درصد بازیابی مرحله استخراج و استریپ حلال آلی

عناصر نادر	درصد استخراج جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از سبک	درصد استخراج جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین	درصد استخراج جدایش تفریقی عناصر نادر سبک	درصد استریپینگ با اسید نیتریک ۱ مولار
دیسپروسیم	۹۳/۷۸	۸۵/۲۳	۹۹/۹	۹۹/۱
گادولینیم	۷۹/۶۵	۲۷/۴۲	۹۹/۰	۹۱/۷۸
نئودیمیم	۷/۸۵	۱/۶۷	۷۳/۷	۲۴/۴۸
لانتانیم	۲/۲۳	۰/۶	۲۱/۲۳	۳/۸۵

جدول (۵-۱۴) درصد بازیابی عناصر نادر سبک و سنگین در مراحل مختلف جدایش

عناصر نادر	عیار محلول (ppm)	درصد بازیابی عناصر نادر سنگین در جدایش تفریقی با حلال			درصد بازیابی عناصر نادر سبک در جدایش تفریقی با حلال		
		مرحله اول فاز آبی	مرحله دوم فاز آبی	مرحله دوم فاز آلی	مرحله اول فاز آبی	مرحله دوم فاز آبی	مرحله دوم فاز آلی
دیسپروسیم	۱۱۷	۹۲/۹۳	۱۴/۵۸	۷۹/۲۱	۶/۲۲	۰/۰۰۸	۶/۲۱
گادولینیم	۱۳۰	۷۳/۰۹	۵۳/۰۵	۲۰/۰۴	۲۰/۳۶	۰/۲۰	۲۰/۱۵
نئودیمیم	۱۰۹	۱/۹۱	۱/۹۱	۰/۰۲	۹۲/۱۱	۲۴/۲۲	۶۷/۸۸
لانتانیم	۱۱۵	۰/۰۸	۰/۰۸	۰	۹۸/۲	۷۷/۳۶	۲۰/۸۴



شکل (۵-۱۲) فلوشیت جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین و سبک با استفاده از حلال آلی

فصل ۶

جمع بندی، نتیجه گیری و پیشنهادها

۶-۱- مقدمه

خواص منحصر و ممتاز عناصر نادر در صنایع متعدد از جمله هسته‌ای، متالورژیکی، شیمیایی، الکترونیکی و غیره باعث تقاضای روز افزون و افزایش قیمت این فلز گرانبها در سال‌های اخیر شده است. روش‌های مختلفی برای جدایش عناصر نادر از همدیگر وجود دارد، اما از بین آنها روش استخراج با حلال آلی دارای مزایایی است که قبلاً به آن اشاره شده است. به خاطر شباهت زیاد خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر جدایش آنها از همدیگر سخت است، به همین دلیل محققین به جدایش عناصر با استفاده از مخلوطی از حلال‌ها متمرکز شده‌اند تا از این طریق بتوانند به نمونه - های خالص این عناصر دست یابند. به همین منظور در این راستا پروژه‌ای برای جدایش عناصر نادر با استفاده از حلال آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و HQ تعریف گردید تا عملکرد جدایش ۴ عنصر نادر دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با این حلال‌ها به تنهایی و ترکیب آنها مورد بررسی قرار

گیرد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا از نظر شاخص‌های درصد استخراج و فاکتور جدایش بهترین سیستم ترکیبی است. نقش عوامل کمپلکس‌ساز مانند اسید لاکتیک و اتیلن دی آمین تترا اسید استیک (EDTA) در سیستم ترکیبی (۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا) مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت مشخص گردید که اسید لاکتیک دارای عملکرد بهتری نسبت به EDTA است. استریپینگ سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک با اسیدهای معدنی به منظور جدایش تفریقی عناصر نادر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که سیستم ترکیبی (۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا) به همراه اسید لاکتیک با غلظت کمتری از اسید نیتریک نسبت به سایر اسیدها قابل استریپینگ است. در ادامه به جمع‌بندی این نتایج در مراحل استخراج، استریپینگ و بهینه سازی پارامترهای موثر بر جدایش تفریقی پرداخته می‌شود و در انتها، نوآوری‌های حاصل از این تحقیق به همراه پیشنهادهایی برای کارهای آینده ارائه می‌گردد.

۶-۲- جمع بندی نتایج حاصل از استخراج با حلال‌های آلی

۱- از نتایج آزمایش‌های انجام گرفته با حلال آلی دپا، به این نتیجه مهم می‌توان دست یافت که دیسپروسیم و گادولینیم بالاترین و نئودیمیم و لانتانیم کمترین درصد استخراج را در pH های مختلف با این حلال دارند، pH بین ۱ تا ۲ بیشترین تأثیر را بر درصد استخراج و جدایش تفریقی عناصر نادر دارد، به طوری که در pH ۱ امکان جدایش دیسپروسیم از گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم به ترتیب با بازایی ۷۷/۷۳، ۹/۹۰، ۰/۵۰ و ۰/۶۰ درصد امکان پذیر است، بنابراین در pH پایین دپا عناصر نادر را به صورت انتخابی استخراج می‌کند و از این خواص برای جدایش تفریقی تک تک عناصر نادر می‌توان استفاده کرد. از نظر فرمول شیمیایی دپا نسبت به سیانکس ۲۷۲ تنها ۲ اتم اکسیژن اضافی دارد که داشتن ۲ اتم اضافی باعث الکترون دهنده‌گی بیشتر اکسیژن به لیگاند PO و اتصال راحت‌تر دپا با عناصر نادر نسبت به سیانکس ۲۷۲ می‌گردد، اگر چه از نظر مولکولی تعداد کربن‌ها یکسان است اما از نظر ساختار هندسی، دپا دو زنجیر ۶ کربنی و سیانکس ۲۷۲ دو زنجیر ۵ کربنی

دارد. بنابراین از نظر ساختاری دپا نسبت به سیانکس ۲۷۲ دارای طول زنجیر بلندتری است که به احتمال قوی از دلایل اصلی بالا بودن درصد استخراج دپا نسبت به سیانکس ۲۷۲ هستند. با توجه به این نکته که قدرت استخراجی استخراج کننده‌ها با افزایش طول زنجیر افزایش می‌یابد (شفایی و عبداللهی، ۱۳۹۱). بالا بودن درصد استخراج دپا نسبت به سیانکس ۲۷۲ علاوه بر فرمول و ساختار آن‌ها از طریق ثابت تعادل واکنش نیز توجیه پذیر است ثابت تعادل بزرگتر نشان دهنده درصد استخراج بیشتر بوسیله استخراج کننده‌ها است. درصد استخراج نئودیمیم با دپا نسبت به لانتانیم با توجه به ثابت تعادل بیشتر است. نتایج نشان می‌دهد که در pH بالا امکان استخراج عناصر نادر افزایش می‌یابد به طوری که این حلال می‌تواند در pH های بالا به عنوان یک حلال آلی در جدایش تجمعی عناصر نادر از محلول لیچینگ مورد استفاده قرار بگیرد. درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با این حلال در pH ۲ به ترتیب ۹۹/۹۴، ۹۹/۰۶، ۷۶/۷۴ و ۳۰/۰۷ درصد بدست آمد.

۲- نتایج آزمایش‌ها با سیانکس ۲۷۲ نشان می‌دهند که لانتانیم و دیسپروسیم بالاترین و نئودیمیم و گادولینیم کمترین درصد استخراج را در pH های مختلف با این حلال دارند، pH بین ۱ تا ۳ بیشترین تأثیر را بر درصد استخراج این عناصر داشت، حداکثر درصد استخراج با این حلال در pH ۲ برای عنصر لانتانیم، دیسپروسیم، نئودیمیم و گادولینیم به ترتیب با درصد استخراج ۲۹/۰۸، ۱۵/۹۶، ۱۲/۲۸ و ۱/۳۸ درصد بوده است که یکی از دلایل کم بودن درصد استخراج این حلال نسبت به دپا به فرمول شیمیایی سیانکس ۲۷۲ ($C_{16}H_{35}O_2P$) بستگی دارد. تعداد ۲ اتم اکسیژن کمتر نسبت به دپا، باعث کمتر شدن تعداد پیوند داتیو یون‌ها با سیانکس ۲۷۲ شده و در نهایت منجر به کاهش درصد استخراج عناصر نادر با این حلال می‌شود.

۳- درصد استخراج و عملکرد جدایشی HQ تقریباً شبیه به سیانکس ۲۷۲ بوده است. در pH ۲، درصد استخراج عناصر نادر لانتانیم، دیسپروسیم، نئودیمیم و گادولینیم به ترتیب ۲۷/۵۴، ۲۵/۰۰، ۹/۹۰ و ۱/۹۶ درصد شده است. با توجه به درصد استخراج، امکان جدایش گادولینیم از دیگر عناصر

نادر با این حلال امکان پذیر است. مکانیزم استخراج این ماده با عناصر نادر از طریق کی‌لیت‌های هیدروفوبیک با عناصر نادر به خاطر ساختار حلقوی ۵ یا ۶ ضلعی ایجاد شده می‌باشد. در واقع کی‌لیت فلزی تشکیل شده بوسیله هیدروکسی کوینولین از نظر بار الکتریکی خنثی بوده و در فاز آبی نامحلول است اما در رقیق کننده کروژین محلول است (شفایی و عبداللهی، ۱۳۹۱). در واقع با توجه به فرمول ارائه شده توسط محققین ($RE^{3+} + 3HQ \leftrightarrow REQ_3 + 3H^+$) و ساختار هندسی، مکانیزم استخراج هیدروکسی کوینولین از نوع کی‌لیت است چون این استخراج کننده هم عامل بازی و اسیدی در استخراج عناصر نادر به کار می‌برد، اما به خاطر تشکیل کمپلکس‌های حلقوی با عناصر نادر، کمپلکس تشکیل شده نسبت به سایر حلال‌های اسیدی، بسیار پایدار است (Xie et al., 2014).

۴- در غلظت‌های مختلف از دپا (۲ pH) دیسپروسیم و گادولینیم حداکثر درصد استخراج را داشتند به طوری که افزایش غلظت از ۰/۰۲۵ تا ۰/۲ مولار بر درصد استخراج آنها تاثیری نداشت. اما افزایش غلظت دپا، درصد‌های استخراج نئودیمیم و لانتانیم را با شیب تقریباً یکسانی افزایش داده است. با توجه به نتایج مربوط به تأثیر غلظت دپا بر درصد استخراج، می‌توان به این نتیجه مهم دست یافت که در غلظت‌های پایین از این حلال امکان جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین از سبک امکان پذیر است. درصد‌های استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با غلظت ۰/۰۲۵ مولار از دپا به ترتیب ۹۹/۸۷، ۹۹/۹۸، ۴۰/۴۸ و ۲۳/۶۶ درصد شده است.

۵- غلظت بالای ۰/۱ مولار از سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج عناصر نادر کمترین تأثیر را دارد و برای جدایش تفریقی عناصر نادر باید غلظت این حلال کمتر از ۰/۱ مولار باشد. افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲ از ۰/۱ تا ۰/۲ مولار تاثیری روی درصد استخراج عناصر نادر ندارد که به احتمال قوی با افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲ عمل دیمراسیون احتمالاً بوسیله پیوند هیدروژنی صورت گرفته است به طوری که تشکیل چنین پلیمراسیونی مستقیماً روی تبادل کاتیونی اثر گذار بوده زیرا اتم‌های هیدروژن آزاد، برای واکنش کاهش می‌یابد (شفایی و عبداللهی، ۱۳۹۱). همانطوری که مشخص است، رقیق کننده‌ها قابلیت استخراج یون‌های فلزی را ندارند اما به علت واکنش متقابل بین رقیق کننده و

استخراج کننده، بر روی رفتار استخراجی حلال‌های آلی به مقدار زیاد اثر می‌گذارند با توجه به اینکه اسیدهای ارگانو فسفری تمایل زیاد به تشکیل دimer در فاز آلی (رقیق کننده) دارند به احتمال زیاد به این نتیجه می‌توان دست یافت که کروژین شرایط مناسب برای دیمراسیون سیانکس ۲۷۲ را مهیا کرده است. بر مبنای دلایل فوق با افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲ (به خاطر تشکیل پدیده دimer) و کاهش غلظت موثر سیانکس ۲۷۲ تغییری روی درصد استخراج عناصر نادر مشاهده نمی‌شود. واکنش استخراج عناصر نادر بوسیله سیانکس ۲۷۲ توسط دیگر محققین به صورت فرمول (۶-۱) ارائه شده است (Sun et al., 2006).



که H_2L_2 در فرمول فوق گونه دimerی سیانکس ۲۷۲ است (Sun et al., 2006).

۶- با افزایش غلظت HQ، درصد استخراج عناصر نادر افزایش می‌یابد اما این افزایش دارای یک روند منظمی نیست تا بتواند به عنوان یک امتیاز در جدایش تفریقی عناصر نادر به حساب آید.

۷- تغییرات حجم سیانکس ۲۷۲ و HQ بر درصد استخراج عناصر نادر کمترین تأثیر را داشت به طوری که از ترکیب این دو حلال خواص جدیدی در جدایش تفریقی عناصر نادر مشاهده نشده است.

۸- تغییرات حجم HQ و دپا تنها بر درصد استخراج لانتانیم تأثیر گذار بوده است و بر دیگر عناصر نادر به علت دارا بودن حداکثر درصد استخراج (pH ۲ و غلظت ۰/۰۵ مولار) بی‌تأثیر بوده است.

درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با سیستم ترکیبی (۲ ml) HQ و ۸ (ml) دپا) به ترتیب ۹۹/۹۴، ۹۹/۹۴، ۹۷/۸۳ و ۶۴/۷۹ درصد شده است. در اثر مکانیزم سینرجیسم، استخراج تمام عناصر در این سیستم ترکیبی زیاد شده و لذا جدایش تفریقی کاهش یافته است.

۹- تغییرات حجمی سیانکس ۲۷۲ و دپا بر درصد استخراج تمامی عناصر نادر تأثیر می‌گذارد به طوری که در نهایت برای جدایش تفریقی عناصر نادر از این ترکیب استفاده شده است. درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با سیستم ترکیبی (۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا) به ترتیب ۹۹/۹۲، ۶۴/۵۴، ۲۶/۴۷ و ۳۰/۰۷ درصد شده است. در واقع با افزایش نسبت

حجم سیانکس ۲۷۲ به دپا، تنها باعث کاهش زیاد درصد استخراج گادولینیم از ۹۹/۹۴ به ۶۴/۵۴ و نئودیمیم از ۸۷/۵۳ به ۲۶/۴۷ شده است.

۱۰- مکانیزم استخراج سیستم‌های دوگانه (دپا+ سیانکس ۲۷۲) از نوع تبادل کاتیونی و مکانیزم‌های استخراج دپا+ هیدروکسی کوبینولین و سیانکس ۲۷۲+ هیدروکسی کوبینولین نیز از نوع کاتیونی و کی‌لیت است با توجه به الگوی کار شده بوسیله دیگر محققین، که تایید کننده این نوع مکانیزم نیز است (Wang et al., 2012 ; Sun et al., 2006; Zhang et al., 201).

۶-۳- جمع بندی نتایج حاصل از استفاده عوامل کمپلکس‌ساز

۱- افزایش غلظت اسید لاکتیک در سیستم ترکیبی (۸ ml) سیانکس و ۲ (ml) دپا باعث کاهش درصد استخراج تمام عناصر نادر مورد مطالعه شده است. درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم در سیستم ترکیبی (۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) از اسید لاکتیک ۰/۸ مولار به ترتیب به ۹۴/۰۳، ۵۰/۵۰، ۲/۹۰ و ۱/۰۰ درصد بدست آمدند.

۲- با افزودن ۲ (ml) از اسید لاکتیک ۱ مولار به سیستم ترکیبی (۲ ml) HQ و ۸ (ml) دپا، درصدهای استخراج دیسپروسیم (۷۱/۹۹)، گادولینیم (۶۵/۴۰)، نئودیمیم (۴۳/۸۲) و لانتانیم (۱۹/۳۵) درصد بدست آمدند.

۳- با افزایش غلظت اسید لاکتیک، درصدهای استخراج عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲ به حداقل مقدار خود یعنی زیر ۰/۵ درصد می‌رسند، به عبارتی سیانکس ۲۷۲ قابلیت استخراج عناصر نادر را در حضور این عامل کمپلکس‌ساز کاملاً از دست می‌دهد.

۴- در استفاده از دپا با اسید لاکتیک، افزایش غلظت اسید لاکتیک تنها بر درصد استخراج دیسپروسیم بی‌تأثیر بوده است و اثر کاهشی درصد استخراج گادولینیم از دیگر عناصر نادر بیشتر بوده است.

۵- در استفاده از سیستم ترکیبی (۸ ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا با EDTA به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز، درصدهای استخراج تمام عناصر نادر به خاطر ماسک شدن به شدت کاهش می‌یابند به این دلیل عملکرد جدایشی EDTA نسبت به اسید لاکتیک بسیار ضعیف بوده است.

۶- اسید لاکتیک با فرمول $C_3H_6O_3$ و با علائم اختصاری HLac به عنوان یک اسید ضعیف و عامل کمپلکس‌ساز به کار می‌رود و مانند فرمول (۶-۲) یونیزه می‌شود.



با توجه به فرمول (۶-۲)، اسید لاکتیک با هیدروژن مبادله شده برای عناصر نادر بوسیله حلال آلی، در فاز آبی ترکیب می‌گردد و به عنوان یک بافر در تغییر اسیدیته محلول نقش مهمی بازی می‌کند. بنابراین کنترل دقیق اسیدیته در رافینت یکی از پارامترهای مهم در عملیات استخراج با حلال آلی است به عبارتی از اسید لاکتیک برای کنترل pH و به عنوان عامل کمپلکس‌ساز در مرحله استخراج استفاده می‌گردد.

۴-۶- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استریپینگ

۱- بر مبنای درصد استخراج، اسید کلریدریک نسبت به اسید نیتریک دارای درصد استریپینگ بالاتری است، اما ۲ مولار از اسید نیتریک بهترین اسید در مرحله استریپینگ بر مبنای فاکتور جدایش می‌باشد. درصدهای استریپینگ دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با استفاده از سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و دپا در اسید نیتریک ۲ مولار به ترتیب ۹۶/۴۴، ۸۴/۰۸، ۳۷/۸۹ و ۴/۷۶ درصد بدست آمدند.

۲- اسید لاکتیک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز در سیستم ترکیبی توانسته است فاکتور جدایش مرحله استریپینگ را به مقدار زیادی بهبود ببخشد، همچنین استریپینگ سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک، باعث کاهش غلظت اسید نیتریک از ۲ مولار به ۱ مولار شده است، به طوری که با غلظت ۱ مولار از اسید نیتریک، درصدهای استریپینگ سیستم ترکیبی (سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه

اسید لاکتیک) برای عناصر نادر دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم به ترتیب ۹۹/۱۰، ۹۱/۷۸، ۲۲/۴۸ و ۳/۸۵ درصد رسیدند.

۵-۶ جمع بندی نتایج حاصل از مرحله بهینه سازی پارامترها با بررسی تأثیر

فاکتورها بر درصد استخراج

بهینه سازی پارامترهای موثر بر جدایش عناصر نادر، به منظور شناخت بیشتر تأثیر این پارامترها بر درصد استخراج و ارتباط ریاضی بین پارامترهای موثر مورد بررسی قرار گرفت. در این ارتباط ۵ فاکتور که قابل کنترل و به طور کمی قابل تغییر بودند به عنوان فاکتور اصلی انتخاب گردید و بهینه سازی با استفاده از روش طراحی آماری آزمایش ها و با بهره گیری از مدل سطح - پاسخ و روش طرح مرکب مرکزی انجام گرفت. پیش از این ارزیابی کمی فاکتورها به این گونه بود که یک فاکتور در چند میزان تغییر داده می شد در حالی که بقیه فاکتورها ثابت بودند و از تأثیر اندرکنش فاکتورها اطلاعی وجود نداشت. امکان بررسی تأثیر اندرکنش فاکتورها بر درصد استخراج و اینکه اگر پارامترهای مهم در چند سطح به طور هم زمان تغییر داده شوند چه تأثیری بر خروجی سیستم یعنی درصد استخراج دارند بوسیله مدل سازی با طراحی آماری آزمایش ها فراهم گردید. نتایج حاصل از بهینه سازی به صورت زیر اشاره می گردد:

الف- بررسی تأثیر فاکتورهای اصلی بر درصد استخراج عناصر نادر

۱- فاکتور pH بیشترین تأثیر افزایشی را بر درصدهای استخراج عناصر نادر به همراه داشت به طوری که برای عناصر دیسپروسیم، گادولینیم و نئودیمیم به صورت منحنی درجه دو با شیبهای مختلف و برای عنصر لانتانیم به صورت خطی افزایش می یابد.

۲- غلظت حلال های آلی دومین پارامتر تأثیر گذار بر درصدهای استخراج عناصر نادر است که باعث افزایش درصد استخراج عناصر نادر به صورت خطی با شیبهای مختلف می شود.

۳- زمان از پارامترهایی است که مورد بررسی قرار گرفت و کمترین تأثیر افزایشی را بر درصدهای استخراج عناصر نادر داشت.

۴- افزایش نسبت حجم سیانکس به دپا در محدوده مورد بررسی درصدهای استخراج دیسپروسیم، گادولینیم و لانتانیم را به صورت خطی و نئودیمیم را به صورت منحنی درجه دو کاهش داد. افزایش این نسبت باعث کاهش درصد استخراج عناصر مورد مطالعه می‌شود که این امر را می‌توان به پایین بودن قابلیت استخراج سیانکس نسبت به دپا با توجه به فرمول شیمیایی نسبت داد.

۵- غلظت اسید لاکتیک بیشترین تأثیر کاهشی را بر درصد استخراج نئودیمیم دارد و بر درصدهای استخراج دیگر عناصر نادر کمترین تأثیر را داشت.

ب- بررسی اندرکنش فاکتورها بر درصد استخراج عناصر نادر

۱- اندرکنش pH-نسبت حجم سیانکس به دپا و pH-غلظت حلال‌های آلی بر درصد استخراج دیسپروسیم به صورت سهمی درجه دو تأثیر مثبت دارد.

۲- با افزایش pH، سطوح پایین و بالای نسبت سیانکس به دپا، درصدهای استخراج دیسپروسیم و گادولینیم را به صورت منحنی درجه ۲ افزایش می‌دهند به طوری که با افزایش pH، سطوح پایین این نسبت (حجم سیانکس به دپا)، درصدهای استخراج دیسپروسیم و گادولینیم را بیشتر افزایش می‌دهد.

۳- با افزایش pH، سطوح پایین و بالای غلظت حلال‌های آلی، باعث افزایش درصدهای استخراج دیسپروسیم و گادولینیم به صورت منحنی درجه دو می‌شوند ولی با افزایش pH، سطوح بالای غلظت باعث افزایش بیشتر درصد استخراج دیسپروسیم و گادولینیم می‌شود.

۴- در سطوح پایین غلظت حلال آلی با افزایش نسبت سیانکس به دپا، درصدهای استخراج گادولینیم تغییری نمی‌کند در صورتی که در سطوح بالای غلظت حلال آلی، با افزایش نسبت حجم سیانکس به دپا، درصد استخراج گادولینیم به صورت خطی کاهش می‌یابد.

۵- در سطوح بالای غلظت اسید لاکتیک با افزایش زمان، درصد استخراج گادولینیم به صورت خطی افزایش می‌یابد در صورتی که در سطوح پایین غلظت اسید لاکتیک با افزایش زمان، درصد استخراج این عنصر به صورت خطی کاهش می‌یابد.

۶- در سطوح پایین pH، افزایش غلظت حلال‌های آلی تاثیری بر درصد استخراج لانتانیم ندارد، ولی در سطوح بالای pH، افزایش غلظت حلال آلی به صورت خطی باعث افزایش درصد استخراج این عنصر می‌گردد.

پ- بهینه‌سازی

جدایش تفریقی عناصر نادر به روش استخراج با حلال آلی به خاطر شباهت زیاد خواص فیزیکی و شیمیایی گروه عناصر نادر بسیار مشکل است به همین دلیل برای بهبود جدایش تفریقی عناصر نادر از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا با نسبت حجمی ۴ و اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز استفاده شد تا خواص انتخابی و جدایش تفریقی عناصر مورد مطالعه بهبود یابد. سیستم ترکیبی از نظر جدایش عناصر نادر دارای خواص منحصر به فردی است و با تغییر شرایط استخراج از قبیل pH، نسبت حجم سیانکس ۲۷۲ به دپا، غلظت حلال‌ها، زمان و غلظت اسید لاکتیک درصدهای استخراج عناصر نادر تغییر می‌کند. به همین منظور برای جدایش تفریقی عناصر نادر در گام نخست، با ماکزیمم و مینیمم کردن شرایط استخراج عناصر نادر سنگین و سبک، قسمت اعظم عناصر نادر سنگین از فاز آبی وارد فاز آلی می‌شوند که با استریپینگ با اسید نیتریک و استخراج مجدد تحت شرایط جدید، با ماکزیمم و مینیمم کردن درصد استخراج دیسپروسیم از گادولینیم جدایش تفریقی عناصر سنگین انجام می‌گیرد و دیسپروسیم وارد فاز آلی می‌شود و در نهایت گادولینیم در فاز آبی برجای می‌ماند. قسمت اعظم فاز آبی بر جای مانده از مرحله نخست حاوی عناصر نادر سبک است که با ماکزیمم و مینیمم کردن درصد استخراج نئودیمیم و لانتانیم، جدایش تفریقی عناصر نادر سبک انجام می‌گیرد و نئودیمیم وارد فاز آلی شده و لانتانیم در فاز آبی برجای می‌ماند. به طوریکه در نهایت

۳ شرایط متفاوت برای اهداف فوق پیشنهاد گردید که پس از انجام آزمایش و انجام اعتبار سنجی، در نهایت بهترین شرایط عملیاتی برای جدایش عناصر نادر در جدول (۶-۱) آمده است.

جدول (۶-۱) شرایط بهینه جدایش تفریقی عناصر نادر

درصد استخراج عناصر نادر				پارامترها					آزمایش‌های جدایش تفریقی
E La	E Nd	E Gd	E Dy	E	D	C	B	A	
۲/۲۳	۷/۸۵	۷۹/۶۵	۹۳/۷۸	۰/۴	۵	۰/۱۵	۱	۱	عناصر نادر سنگین از سبک
۰/۶۰	۱/۶۷	۴۲/۲۷	۸۵/۲۳	۰/۴	۱۵	۰/۱۵	۴	۱/۱	دیسپروسیم از گادولینیم
۲۱/۲۳	۷۳/۷	۹۹/۰۰	۹۹/۹	۰/۴	۵	۰/۰۵	۲/۵	۲/۲	نئودیمیم از گادولینیم

۶-۶- جنبه نوآوری طرح

جنبه‌های نوآوری این رساله به شرح ذیل بیان می‌شوند:

۱- جدایش تفریقی عناصر نادر سنگین و سبک در یک محیط نیترا ته با استفاده از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه کرو زین بعنوان رقیق کننده، یکی از دستاوردهای مهم این تحقیق بود که برای اولین بار هم در مرحله استخراج و هم در مرحله استریپینگ استفاده شد به طوری که با استفاده از این سیستم ترکیبی، نتایج قابل قبول بدست آمد. در جدول (۲-۸) معیار جدایش تفریقی (فاکتورهای جدایش) ۴ سیستم مختلف مورد مقایسه قرار گرفت که بیشترین فاکتورهای جدایش Dy/Gd (۳/۴) در سیستم $CA12+HQ$ و La/Dy (۳۴/۷) در سیستم $HPMBP+DEHEHP$ بدست آمدند، اما در سیستم جدید مورد تحقیق $Cyanex272+D2EHPA$ فاکتور جدایش Dy/Gd و La/Dy به ترتیب ۷۲۰/۰۵ و ۳۰۴۷/۶۷ بدست آمد. نتایج بدست آمده نشان دهنده بهبود قابل ملاحظه فاکتور جدایش نسبت به تحقیقات سایر محققین می‌باشد.

۲- کاربرد و شناسایی پارامترهای تاثیر گذار سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا در جدایش تفریقی عناصر نادر (سنگین و سبک) در یک محیط نیترا ته و تعیین مکانیزم استخراج سیستم منفرد و دوگانه برای اولین بار

۳- از اسید لاکتیک به عنوان یک عامل کمپلکس ساز به همراه استخراج کننده های سیانکس ۲۷۲ و دپا (با نسبت حجمی ۴) به منظور جدایش تفریقی در محیط نیترا ته استفاده شد که پیش از این گزارش نشده بود، به طوری که درصد استخراج دیسپروسیم، گادولینیم، نئودیمیم و لانتانیم با سیستم ترکیبی به ترتیب ۹۴/۰۳، ۵۰/۵۰، ۲/۹۰ و ۱/۰۰ به دست آمد که نتایج نشان از عملکرد مطلوب (بهبود جدایش عناصر نادر) این عامل کمپلکس ساز در مرحله استخراج و استریپینگ با اسید نیتریک داشت، همچنین همراهی ۲ ml اسید لاکتیک ۰/۸ مولار در مرحله استریپینگ باعث کاهش غظت اسید نیتریک از ۲ مولار به ۱ مولار شده است که از نظر اقتصادی و جنبه محیط زیستی می-تواند بسیار حائز اهمیت باشد.

۶-۷-پیشنهادهای

تحقیق حاضر جنبه های علمی بسیار با ارزشی را در زمینه ی جدایش تفریقی عناصر نادر با حلال آلی و پارامترهای موثر بر آن در اختیار قرار می دهد. با توجه به نتایج بدست آمده در این رساله، پیشنهاد می شود:

۱- با توجه به عملکرد خوب در استفاده از اسید لاکتیک بعنوان عامل کمپلکس ساز نسبت به EDTA با حلال های آلی (سیانکس ۲۷۲ و دپا) ، پیشنهاد می شود که از این عامل کمپلکس ساز در استخراج و جدایش تفریقی عناصر نادر مورد بررسی در این تحقیق استفاده گردد. همچنین پیشنهاد می شود که استفاده از این عامل کمپلکس ساز در استخراج و جدایش تفریقی دیگر عناصر نادر و همراه با حلال های دیگر مورد بررسی قرار گیرد.

۲- با توجه به مطالعات مروری و نتایج آزمایشگاهی مشاهده شده است که اسید نیتریک در مقایسه با اسیدهای دیگر مورد استفاده، مناسب ترین عامل لیچینگ و استریپینگ برای عناصر نادر مورد مطالعه است. بنابراین پیشنهاد می شود تا از این سیستم ترکیبی (سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه اسید لاکتیک) برای جدایش عناصر نادر نمونه واقعی مورد استفاده قرار گیرد تا عملکرد این سیستم در جدایش تفریقی دیگر عناصر همراه مشخص گردد.

۳- با توجه به نتایج مطلوب این سیستم ترکیبی در جدایش تفریقی عناصر نادر پیشنهاد می شود تا بهینه سازی پارامترهای استریپینگ از قبیل نسبت فاز، دما، زمان و غلظت اسید نیتریک با طراحی آزمایش برای سیستم ترکیبی (سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه اسید لاکتیک) انجام گیرد.

منابع

- شرکت تحقیق و گسترش صنایع معدنی پارس کانی، طرح تحقیقاتی تولید فسفر زرد، اسید فسفریک و استحصال عناصر نادر خاکی، ۱۳۸۱
- شفایی.سید ضیالالدین، عبداللهی.محمود، " ترجمه هیدرومتالورژی فتحی حبشی"، انتشارات دانشگاه شاهرود، جلد اول، سال ۱۳۹۱ .
- مهندسین مشاور پیچاپ کاوش، گزارش اکتشاف مقدماتی عناصر نادر خاکی در منطقه اسفوردی شهرستان بافق یزد، سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران، ۱۳۸۲.
- هراتی نیک.رضیه، "بررسی عناصر نادر خاکی کانسار آپاتیت اسفوردی"، فصلنامه زمین، ۲۲ (۶)، صفحه ۱۱۵-۱۳۲، ۱۳۹۰.
- نورالنساء.رسول، "ترجمه کنترل کیفیت آماری مونتگومری"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، تهران، ۹۴۲ صفحه، ۱۳۷۶.
- یعقوب پور. جمشید، "کانی های خاک های کمیاب"، مرکز نشر دانشگاه تهران، چاپ اول سال ۱۳۸۵.
- Abdulkerim Y., Abdullah O., Ismail G., (2003) , " Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite", Hydrometallurgy 68, pp.195–202.
- Aly M. A., (2002), "An innovative method for processing Egyptian monazite", Hydrometallurgy 67 ,pp.9 –17.
- Andresen L., (1987), "Omlurrence and processing of rare earth mineral", Natural Resources and Development (Separate Print) 25, pp. 7 –19.
- Bergmann H., Hein H., Koch E., Vetter U., (1984), "Chemical behaviour and thermal analysis", In: Bergmann, H. (Ed.), Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Sc, Y, La–Lu Rare Earth Elements, pp.134– 137. Part A7.
- Chen Z., (2010), " Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry", Journal of Rare Earth 29 (1), 1–4.

- Cioroianu M., Bunus F., Filip D., Filip Gh., (2001), " Environmental considerations on uranium and radium from Phosphate fertilizers". IAEA-TECDOC, Vol. 1244. Intern. Atomic Energy Agency, Vienna.
- Deqian L., Yong Z., Shulan M., (2004), "Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and Phosphoric acid solutions by solvent extraction method", Journal of Alloys and Compounds 374, pp.431–433.
- Douglas S. F., (2005), "Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants", Journal of Organometallic Chemistry 690 ,PP.2426–2438.
- El-Nadi Y.A., (2012), "Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents", Hydrometallurgy 119-120, pp. 23-29.
- Feng X., Ting A. Z. , David D. , Fiona D., (2014)," A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous Solutions", Minerals Engineering 56, 10–28.
- Gupta C.K. and Krishnamurthy N., (2005)," Extractive metallurgy of rare earths" pp 171. CRC Press, USA.
- Gupta C.K., Krishnamurthy N., (2005)" Extractive Metallurgy of Rare Earths" CRC press", Boca Raton London New York Washington DC, pp. 159.
- Haxel G.B., Hedrick J.B., Orris J.J.,(2002)," Rare Earth Elements Critical Resources for High Technology", USGS Facts Sheet, 1.
- Hongfei L., Fuqiang G.,(2006), "A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350", Journal of Alloys and Compounds ,pp.995-998.
- Janubia C.B.S. A., Carlos A. M. , (2010), "Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction", Minerals Engineering 23, pp.498–503.
- Jia Q. , Tong Sh., (2009), "Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid", Separation and Purification Technology 64, pp.345-350.
- Jorjani E., Bagherieh A.H., Rezai B., (2007)," Determination of rare earth elements in products of Chadormalu Iron ore beneficiation plant (Iran) from beneficiation

- point of view", Iranian J. Chem.Chem. Eng. Int. Engl. Ed., Jahad Daneshgahi 26 (4), pp. 11.
- Jorjani E., Bagherieh A.H., Mesroghli Sh., Chelgani.Ch S.,(2008)," Prediction of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium leaching recovery from apatite concentrate using artificial neuralnetworks", J. Univ. Sci. Technol. Beijing 15 (4), pp. 367.
- Jorjani E., Bagherieh A.H., Chehreh Ch. S.,(2011), " Rare earth elements leaching from Chadormalu apatite concentrate: Laboratory studies and regression predictions", Korean J. Chem. Eng. 28 (2), pp. 557–562.
- Jorjani E.,shahbazi M., (2012)," The The production of rare earth elements group via tributyl Phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid",arabian journal of Chemistry.
- Junmei Z., Yong Z., Deqian L., Shuzhen L., (2004)," Extraction and separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium(IV) and rare earths(III) by DEHEHP", Journal of Alloys and Compounds 374 , pp.438–441.
- Kanazawa Y., Kamitani M., (2006)," Rare earth minerals and resources in the world", J. Alloys and Compounds 408–412, pp. 1339–1343.
- Li H., Guo F., Zhang Z., Li D., Wang Z., (2006)," A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350". J. Alloy. Compd. 408–412, pp. 995.
- Li W., Wang X., Meng S., Li D., Xiong Y., (2007)," Extraction and separation of yttrium from the rare earths with sec-octylphenoxy acetic acid in chloride media", Separation and Purification Technology 54, pp.164–169.
- Liangshi W., Chunmei W., Ying Y., Xiaowei H., Zhiqi L., Yongke H., Dali C., (2012)," Recovery of fluorine from bastnasite as synthetic cryolite by-product, Journal of Hazardous Materials 209– 210, pp.77– 83
- Liu Y., Jeon H. S., Lee M. S., (2014)," Solvent extraction of Pr and Nd fromchloride solution by themixtures of Cyanex 272 and amine extractants",Hydrometallurgy 150, pp 61–67.
- Liu Y.J., (2008), " Present State and main task of development of rare earth industry in China", Journal of The Chinese Rare Earth Society 25 (3),pp. 257–262 (in Chinese).

- Osman.A.N, (2006)," Liquid-Liquid Extraction of Rare Earth Elements From Sulfuric Acid Solutions",Submitted in amlordance with the requirements of the degree of PhD ,Department of Chemistry,University of Leeds.
- Pietrelli L.,Bellomo B.,(2002),"Rare earths Recovery from NIMH spent batteries", hydrometallurgy 66, pp.135-139.
- Pradip, Fuerstenau, D.W.,(1991)," The role of organic and inorganic reagents in the flotation separation of the rare earth ores", International Journal of Mineral Processing 32, pp. 1 –22.
- Rabie K.A., Sayed S.A., Lasheen T.A., Salama I.E., (2007) ," Europium separation from a middle rare earths concentrate derived from Egyptian black sand monazite, Hydrometallurgy 86 , pp.121–130.
- Radhika S., Nagaphani K. B., Lakshmi K. M., Ramachandr R. B., (2010)," Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, Separation and Purification Technology 75 , pp.295–302.
- Radhika S., Nagaphani K. B., Lakshmi K. M., Ramachandra R. B., (2011) ," Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99", Hydrometallurgy 110, pp 50–55.
- Reddy M.L.P., Bosco B. J.R., Peter S., Ramamohan T.R., (1999)," Synergistic extraction of rare earths with bis(2,4,4-trimethyl pentyl) dithiophosphinic acid and trialkyl phosphine oxide", Talanta 50, pp.79–85.
- Renata D. A., Carlos A. M., (2010)," Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide", Minerals Engineering 23, pp.536–540.
- Ritcey G.M., Ashbrook A.W.,(1979), "Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy", Part-II. Elsevier, Amsterdam, pp. 386– 420.
- Shanshan T. , Xiaowei Z. , Naizhong S. , Qiong J. , Weihong Z. , Wuping L. , (2009), "Solvent extraction study of rare earth elements from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid with Cyanex301 or Cyanex302", Hydrometallurgy 100, pp. 15–19.
- Shaohua Yin, Wenyan Wu , Xue Bian, Fengyun Zhang, (2013)," Effect of complexing agent lactic acid on the extraction and separation of Pr(III)/Ce(III) with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid," Hydrometallurgy 131–132,pp. 133–137.

- Smith P.M., (2007), "High-purity rare earth oxides produced via precipitation stripping", *Metall. Mater. Trans. A* 38b, pp. 763.
- Sun X., Wang Y., Li D., (2006), "Selective separation of yttrium by CA-100 in the presence of a complexing agent", *Journal of Alloys and Compounds* 408–412, pp. 999–1002.
- Sun X., Zhao J., Meng S., Li D., (2005), "Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid", *Analytica Chimica Acta* 533, pp. 83–88.
- Tarek M.M. I., Omneya M. E., (2007), " Production of anhydrite–gypsum and recovery of rare earths as a by-product", *Hydrometallurgy* 87, pp. 11–17.
- Thompson, R., (1980), "Speciality Inorganic Chemicals", University of Salford, September Special Publication No. 40, pp. 403–443.
- Tian M., Song N., Wang D., Quan X., Jia Q. ,(2012), "Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements", *Hydrometallurgy* 111–112, pp.109–113.
- Tong S., Zhao X., Song N., Jia Q., Zhou W., Lia W., (2009)," Solvent extraction study of rare earth elements from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid with Cyanex301 or Cyanex302", *Hydrometallurgy* 100, pp.15–19
- Tonga S., Songa N., Jia Q. , Zhoua W., Liaob W., (2009), " Solvent extraction of rare earths from chloride medium with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone-5 and sec-octylphenoxyacetic acid", *Separation and Purification Technology* 69, pp. 97–101.
- Vijayan S., Melnyk A.J., Singh R.D., Nuttal K., (1989)," Rare earths: their mining, processing, and growing industrial usage" , *Mining Engineering*, pp.13– 18.
- Wang Y., Liao W., Li D., (2011), " A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores", *Separation and Purification Technology* 82, pp.197–201.
- Wang Y.G., Xiong Y., Meng S.L., Li D.Q., (2004)," Separation of yttrium from heavy lanthanide by CA-100 using the complexing agent", *Talanta* 63, pp. 239–243.
- Wang G.Z., (2009), "Current status of rare earths resources development and strategy" in China. *Si Chuan Rare Earth* 3, pp.4–7 (in Chinese).

- Wu D., Zhang Q., Bao B., (2007)," Solvent extraction of Pr and Nd (III) from chloride-acetate medium by 8-hydroquinoline with and without 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester as an added synergist in heptane diluents",Hydrometallurgy 88, pp. 210–215.
- Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F., (2014), " A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous Solutions",Minerals Engineering, 56, 10–28.
- Yin S., Wu W., Bian X., Zhang F., (2013), " Effect of complexing agent lactic acid on the extraction and separation of Pr(III)/Ce(III) with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid," Hydrometallurgy ,131–132 , pp.133–137.
- Yongqi Z., Jianning L., Xiaowei H., Chunmei W., Zhaowu Z., Guocheng Z., (2008) "Synergistic extraction of rare earths by mixture of HDEHP and HEH/EHP in sulfuric acid medium", JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 26, No. 5, pp. 688.
- Zhang F., Wu W., Bian X., Zeng W., (2014)," Synergistic extraction and separation of lanthanum (III) and cerium (III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonicmono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid", Hydrometallurgy 149, pp. 238–243.
- Zhang Z.F., Li H.F., Guo F.Q., Meng S.L., Li D.Q., (2008), " Synergistic extraction and recovery of cerium(IV) and fluorine from sulfuric solutions with Cyanex 923 and di-2-ethylhexyl phosphoric acid", Sep. Purif. Technol. 63, pp.348–352.

پیوست جداول

جدول (۱-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر در استخراج با حلال آلی دپا

نسبت توزیع	pH			
	لانثانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم
۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱۱	۳/۴۹	۱
۰/۴۳	۳/۳۰	۱۰۴/۸۸	۱۸۳۵/۱۰	۲
۰/۹۲	۱۱/۰۳	۳۵۷/۶۹	۱۸۳۵/۱۰	۳
۱/۰۷	۱۸/۰۵	۴۳۸/۴۰	۱۸۳۵/۱۰	۴/۵

جدول (۲-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال دپا

درصد استخراج	pH			
	لانثانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم
۰/۶۰	۰/۵۰	۹/۹۰	۷۷/۷۳	۱
۳۰/۰۷	۷۶/۷۴	۹۹/۰۶	۹۹/۹۴	۲
۴۷/۹۲	۹۱/۶۹	۹۹/۷۷	۹۹/۹۴	۳
۵۲/۶۹	۹۴/۷۵	۹۹/۷۷	۹۹/۹۴	۴/۵

جدول (۳-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی دپا

فاکتور جدایش						pH
Nd/La	Gd/La	Gd/Nd	Dy/La	Dy/Nd	Dy/Gd	
۱/۲۰	۱۸/۰۰	۳۶/۷	۵۸۱/۰۰	۶۹۸/۰۰	۳۱/۷۳	۱
۷/۶۷	۲۴۳/۹۰	۳۱/۷۸	۴۲۶۷/۷۰	۵۵۶/۰۰	۱۷/۵۰	۲
۱۱/۹۹	۳۸۸/۸۰	۳۲/۴۰	۱۹۹۴/۷۰	۱۶۶/۴۰	۵/۱۳	۳
۱۶/۹۰	۴۰۹/۷۰	۲۴/۳۰	۱۷۱۵/۰۰	۱۰۱/۷۱	۴/۰۰	۴/۵

جدول (۴-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲

نسبت توزیع	pH			
	لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم
۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۲	۱
۰/۴۱	۰/۱۴	۰/۰۱۴	۰/۱۹	۲
۰/۴۳	۰/۱۸	۰/۰۷	۰/۲۲	۳
۰/۴۳	۰/۱۶	۰/۰۶	۰/۱۶	۴/۵

جدول (۵-۴) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲

درصد استخراج	pH			
	لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم
۵/۶۶	۲/۹۰	۰/۲۹	۱/۹۶	۱
۲۹/۰۸	۱۲/۲۸	۱/۳۸	۱۵/۹۶	۲
۳۰/۰۱	۱۵/۲۵	۶/۵۴	۱۸/۰۳	۳
۳۰/۰۱	۱۳/۷۹	۵/۶۶	۱۳/۷۹	۴/۵

جدول (۶-۴) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی سیانکس ۲۷۲

فاکتور جدایش						pH
La/Nd	La/Gd	Nd/Gd	La/Dy	Dy/Nd	Dy/Gd	
۲/۰۰	۲۰/۰۰	۱۰/۰۰	۳/۰۰	۱/۴۹	۶/۶۶	۱
۲/۹۴	۳۳/۳۳	۱۰/۰۰	۲/۱۷	۱/۳۶	۱۳/۶۰	۲
۲/۳۸	۶/۲۵	۲/۵۶	۱/۹۶	۱/۲۲	۳/۱۰	۳
۲/۷۰	۷/۱۴	۲/۶۳	۲/۷۰	۱/۰۰	۲/۷۰	۴/۵

جدول (۷-۴) تأثیر pH بر نسبت توزیع عناصر نادر با حلال آلی HQ

نسبت توزیع				pH
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم	
۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۳	۱
۰/۳۸	۰/۱۱	۰/۰۲	۰/۲۵	۲
۰/۳۶	۰/۲۷	۰/۲۶	۰/۳۲	۳
۰/۴۳	۰/۱۷	۰/۰۵	۰/۱۷	۴/۵

جدول (۴-۸) تأثیر pH بر درصد استخراج عناصر نادر با حلال آلی HQ

pH	درصد استخراج			
	دیسپروسیم	گادولینیم	نئودیمیم	لانتانیم
۱	۲/۹۰	۲/۹۰	۳/۸۵	۶/۵۰
۲	۲۵/۰۰	۱/۹۶	۹/۹۰	۲۷/۵۴
۳	۲۴/۲۴	۲۰/۶۳	۲۱/۲۳	۲۶/۴۷
۴/۵	۱۴/۵۳	۴/۷۶	۱۴/۵۳	۳۰/۰۷

جدول (۴-۹) تأثیر pH بر فاکتور جدایش عناصر نادر با حلال آلی HQ

pH	فاکتور جدایش					
	Dy/Gd	Dy/Nd	La/Dy	Nd/Gd	La/Gd	La/Nd
۱	۱/۰۰	۱/۳۰	۲/۳۸	۱/۳۳	۲/۳۸	۱/۷۵
۲	۱۲/۵۰	۲/۲۷	۱/۵۲	۵/۵۶	۲۰/۰۰	۳/۴۵
۳	۱/۲۰	۱/۲۰	۱/۱۴	۱/۰۴	۱/۳۹	۱/۳۳
۴/۵	۳/۴۰	۱/۰۰	۲/۵۶	۳/۴۵	۸/۳۳	۲/۵۶

جدول (۴-۱۰) تأثیر غلظت دپا بر نسبت توزیع عناصر نادر

غلظت حلال (مولار)	نسبت توزیع عناصر نادر			
	دیسپروسیم	گادولینیم	نئودیمیم	لانتانیم
۰/۰۲۵	۷۹۷/۳۰	۸۷۷/۸۰	۰/۶۸	۰/۳۱
۰/۰۵	۱۶۰۰/۱۰	۱۳۰۰/۸۸	۳/۳۰	۰/۴۳
۰/۱	۱۸۳۵/۱۰	۱۷۵۶/۶۰	۵۲/۵۳	۴/۵۷
۰/۲	۱۸۳۵/۱۰	۱۷۵۶/۶۰	۲۷۶/۴۵	۳۰/۲۶

جدول (۴-۱۱) تأثیر غلظت دپا بر درصد استخراج عناصر نادر

غلظت حلال (مولار)	درصد استخراج عناصر نادر			
	دیسپروسیم	گادولینیم	نئودیمیم	لانتانیم
۰/۰۲۵	۹۹/۸۷	۹۹/۹۸	۴۰/۴۸	۲۳/۶۶
۰/۰۵	۹۹/۹۵	۹۹/۹۲	۷۶/۷۴	۳۰/۰۷
۰/۱	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۹۸/۱۳	۸۲/۰۵
۰/۲	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۹۹/۶۴	۹۶/۸۰

جدول (۴-۱۲) تأثیر غلظت دپا بر فاکتور جدایش عناصر نادر

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت حلال (مولار)
La/Nd	Gd/La	Nd/Gd	Dy/La	Dy/Nd	Dy/Gd	
۲/۱۹	۲۸۳۱/۶	۱۲۹۰/۸۸	۱۱۷۳/۵۳	۱۱۷۳/۵	۱/۱	۰/۰۲۵
۷/۶۷	۳۰۲۵/۳۰	۳۹۴/۲۱	۴۸۴/۸۷	۴۸۴/۸۷	۱/۲۳	۰/۰۵
۱۱/۴۹	۳۸۴/۳۸	۳۳/۴۴	۳۴/۹۳	۳۴/۹۳	۱/۰۴	۰/۱
۹/۱۴	۵۸/۰۵	۶/۳۵	۶/۶۴	۶/۶۴	۱/۰۴	۰/۲

جدول (۴-۱۳) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر نسبت توزیع عناصر نادر

نسبت توزیع عناصر نادر				غلظت حلال (مولار)
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم	
۰/۲۰	۰/۱۰	۰/۲۹	۲/۲۶	۰/۰۲۵
۰/۴۱	۰/۱۴	۰/۰۱۴	۰/۱۹	۰/۰۵
۰/۲۷	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۰۶	۰/۱
۰/۲۶	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۲

جدول (۴-۱۴) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج عناصر نادر

درصد استخراج عناصر نادر				غلظت حلال (مولار)
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم	
۱۶/۶۷	۹/۰۹	۲۲/۴۸	۶۹/۳۲	۰/۰۲۵
۲۹/۰۸	۱۲/۲۸	۱/۳۸	۱۵/۹۷	۰/۰۵
۲۱/۲۶	۱۰/۷۱	۸/۲۶	۵/۳۹	۰/۱
۲۰/۶۳	۱۰/۷۱	۸/۲۶	۶/۲۷	۰/۲

جدول (۴-۱۵) تأثیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر فاکتور جدایش عناصر نادر

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت حلال (مولار)
La/Nd	La/ Gd	Nd/Gd	Dy/La	Dy/Nd	Dy/Gd	
۲/۰۰	۱/۴۵	۲/۹۰	۱۱/۳۰	۲۲/۶۰	۷/۷۹	۰/۰۲۵
۲/۹۴	۳۳/۳۳	۱۰/۰۰	۱/۶۷	۱/۳۶	۱۳/۵۷	۰/۰۵
۲/۲۵	۳/۰۳	۱/۳۳	۴/۷۶	۲/۱۱	۱/۵۸	۰/۱
۲/۱۷	۲/۸۶	۱/۳۳	۳/۸۵	۱/۷۹	۱/۳۴	۰/۲

جدول (۴-۱۶) تأثیر غلظت HQ بر نسبت توزیع عناصر نادر

نسبت توزیع عناصر نادر				غلظت حلال (مولار)
لانثانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم	
۰/۴۰	۰/۱۲	۰/۱۳	۰/۲۰	۰/۰۲۵
۰/۳۸	۰/۱۱	۰/۰۲	۰/۲۵	۰/۰۵
۰/۴۶	۰/۳۵	۰/۶۶	۰/۵۴	۰/۱
۰/۴۳	۰/۴۲	۱/۰۳	۱/۱۳	۰/۲

جدول (۴-۱۷) تأثیر غلظت HQ بر درصد استخراج عناصر نادر

درصد استخراج عناصر نادر				غلظت حلال (مولار)
لانثانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم	
۲۸/۵۷	۱۰/۷۱	۱۱/۵۰	۱۶/۶۷	۰/۰۲۵
۲۷/۵۴	۹/۹۰	۱/۹۶	۲۵/۰۰	۰/۰۵
۳۱/۵۱	۲۵/۹۲	۳۹/۷۶	۳۵/۰۶	۰/۱
۳۰/۲۸	۲۹/۵۸	۵۰/۷۳	۵۲/۸۳	۰/۲

جدول (۴-۱۸) تأثیر غلظت HQ بر روی فاکتور جدایش عناصر نادر

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت حلال (مولار)
La/Nd	La/ Gd	Nd/Gd	Dy/La	Dy/Nd	Dy/Gd	
۳/۳۳	۳/۰۸	۱/۰۸	۲/۰۰	۱/۶۷	۱/۵۴	۰/۰۲۵
۳/۴۵	۲۰/۰۰	۵/۵۶	۳/۸۵	۲/۲۷	۱۲/۵۰	۰/۰۵
۱/۳۱	۱/۴۳	۱/۸۸	۱/۱۷	۱/۵۴	۱/۲۲	۰/۱
۱/۰۲	۲/۳۹	۲/۴۵	۲/۶۰	۲/۶۷	۱/۰۹	۰/۲

جدول (۴-۱۹) تأثیر حجم‌های مختلف سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر نسبت توزیع

نسبت توزیع عناصر نادر				حجم‌های حلال آلی (ml)	حلال‌های آلی سیانکس ۲۷۲ و HQ
لانثانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۲۶	۰/۳۷	۲ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۸ (ml) HQ	
۰/۴۷	۰/۴۲	۰/۱۷	۰/۳۱	۴ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۶ (ml) HQ	
۰/۴۹	۰/۴۷	۰/۱۸	۰/۳۲	۶ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۴ (ml) HQ	
۰/۴۷	۰/۴۰	۰/۱۶	۰/۳۰	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۲ (ml) HQ	

جدول (۴-۲۰) تأثیر حجم‌های مختلف سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر درصد استخراج

درصد استخراج عناصر نادر				حجم‌های حلال آلی (ml)	حلال‌های آلی
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		سیانکس ۲۷۲ و HQ
۳۲/۸۹	۳۲/۸۸	۱۸/۰۰	۲۷/۰۰	۲ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۸ (ml) HQ	
۳۱/۹۷	۲۹/۵۸	۱۴/۵۳	۲۳/۶۶	۴ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۶ (ml) HQ	
۳۲/۸۸	۳۱/۹۷	۱۵/۲۶	۲۴/۲۴	۶ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۴ (ml) HQ	
۳۱/۹۷	۲۸/۵۷	۱۳/۷۹	۲۳/۰۸	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۲ (ml) HQ	

جدول (۴-۲۱) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و HQ بر فاکتور جدایش

فاکتور جدایش عناصر نادر						حجم‌های حلال آلی (ml)
Dy/Gd	Nd/Dy	La/Dy	Nd/Gd	La/Gd	La/Nd	
۱/۶۸	۱/۳۲	۱/۳۲	۲/۲۳	۲/۲۳	۱/۰۰	۲ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۸ (ml) HQ
۱/۸۲	۱/۳۵	۱/۵۲	۲/۴۷	۲/۷۶	۱/۱۲	۴ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۶ (ml) HQ
۱/۷۸	۱/۴۷	۱/۵۳	۲/۶۱	۲/۷۲	۱/۶۸	۶ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۴ (ml) HQ
۱/۸۸	۱/۳۳	۱/۵۷	۲/۵۰	۲/۹۴	۱/۱۸	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ + ۲ (ml) HQ

جدول (۴-۲۲) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر نسبت توزیع

نسبت توزیع عناصر نادر				حجم‌های حلال آلی (ml)	حلال‌های آلی
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		HQ و دپا
۱/۸۴	۴۵/۱۱	۱۷۵۶/۶۰	۱۸۳۵/۱۰	۲ (ml) دپا + ۸ (ml) HQ	
۶/۴۰	۴۱۵/۱۷	۱۷۵۶/۶۰	۱۸۳۵/۱۰	۴ (ml) دپا + ۶ (ml) HQ	
۲۲۷/۱۸	۱۶۶۳/۷۰	۱۷۵۶/۶۰	۱۸۳۵/۱۰	۶ (ml) دپا + ۴ (ml) HQ	
۲/۴۵	۳۱/۰۸	۱۷۵۶/۶۰	۱۸۳۵/۱۰	۸ (ml) دپا + ۲ (ml) HQ	

جدول (۴-۲۳) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر درصد استخراج

درصد استخراج عناصر نادر				حجم‌های حلال آلی (ml)	حلال‌های آلی
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		HQ و دپا
۶۴/۷۹	۹۷/۸۳	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۲ (ml) دپا + ۸ (ml) HQ	
۸۶/۴۹	۹۹/۷۶	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۴ (ml) دپا + ۶ (ml) HQ	
۹۹/۵۶	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۶ (ml) دپا + ۴ (ml) HQ	
۷۱/۰۱	۹۶/۸۸	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۸ (ml) دپا + ۲ (ml) HQ	

جدول (۴-۲۴) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه HQ و دپا بر فاکتور جدایش

فاکتور جدایش عناصر نادر						حجم‌های حلال آلی (ml)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۰۴	۴۰/۶۸	۹۹۷/۳۴	۳۸/۹۴	۹۵۴/۶۷	۲۴/۵۲	۲ (ml) ۸+HQ (ml) دپا
۱/۰۴	۴/۴۵	۲۸۶/۷۳	۴/۲۳	۲۷۴/۴۷	۶۴/۸۷	۴ (ml) ۶+HQ (ml) دپا
۱/۰۴	۱/۱۰	۸/۰۸	۱/۰۶	۷/۷۳	۷/۳۲	۶ (ml) ۴+HQ (ml) دپا
۱/۰۴	۵۹/۰۴	۷۴۹/۰۲	۵۶/۵۲	۷۱۶/۹۸	۱۲/۶۸	۸ (ml) ۲+HQ (ml) دپا

جدول (۴-۲۵) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر نسبت توزیع

نسبت توزیع عناصر نادر				حجم‌های حلال آلی (ml)	سیانکس ۲۷۲ و دپا
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۷۶	۷/۰۲	۱۷۵۶/۶۰	۱۸۳۵/۱۰	۲ (ml) سیانکس ۲۷۲+۸ (ml) دپا	
۰/۵۰	۲/۳۴	۱۷۳/۰۲	۱۸۳۵/۱۰	۴ (ml) سیانکس ۲۷۲+۶ (ml) دپا	
۰/۴۳	۰/۸۳	۴۳/۰۵	۱۴۱۱/۴۰	۶ (ml) سیانکس ۲۷۲+۴ (ml) دپا	
۰/۴۳	۰/۳۶	۱/۸۲	۱۳۱۰/۵۰	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲+۲ (ml) دپا	

جدول (۴-۲۶) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر درصد استخراج

درصد استخراج عناصر نادر				حجم‌های حلال آلی (ml)	سیانکس ۲۷۲ و دپا
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۴۱/۸۶	۸۷/۵۳	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۲ (ml) سیانکس ۲۷۲+۸ (ml) دپا	
۳۳/۳۳	۷۰/۰۶	۹۹/۴۲	۹۹/۹۴	۴ (ml) سیانکس ۲۷۲+۶ (ml) دپا	
۳۰/۰۷	۴۵/۳۶	۹۷/۷۳	۹۹/۳	۶ (ml) سیانکس ۲۷۲+۴ (ml) دپا	
۳۰/۰۷	۲۶/۴۷	۶۴/۵۴	۹۹/۹۲	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲+۲ (ml) دپا	

جدول (۴-۲۷) تأثیر حجم‌های مختلف از سیستم دوگانه سیانکس ۲۷۲ و دپا بر فاکتور جدایش

فاکتور جدایش عناصر نادر						حجم‌های حلال آلی (ml)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۰۴	۲۶۱/۴۱	۲۵۴۸/۷۵	۲۵۰/۲۳	۱۰۵۰/۸۳	۹/۷۵	۲ (ml) سیانکس ۲۷۲+۸ (ml) دپا
۱۰/۶۰	۳۸۴/۲۳	۳۶۷۰/۲۰	۷۳/۹۴	۳۶۴/۰۴	۴/۶۸	۴ (ml) سیانکس ۲۷۲+۶ (ml) دپا
۳۲/۷۸	۱۷۰۰/۴۵	۳۲۸۲/۲۸	۵۱/۸۷	۱۰۰/۱۲	۱/۹۳	۶ (ml) سیانکس ۲۷۲+۴ (ml) دپا
۷۲۰/۰۵	۳۶۴۰/۲۷	۳۰۴۷/۶۷	۵/۰۶	۴/۲۳	۱/۱۹	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲+۲ (ml) دپا

جدول (۴-۲۸) مقایسه درصد استخراج بین حلال‌های آلی دپا، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه

عناصر	درصد استخراج		
	دپا	سیانکس ۲۷۲	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲+۲ (ml) دپا
دیسپروسیم	۹۹/۹۵	۱۵/۹۷	۹۹/۹۲
گادولینیم	۹۹/۰۶	۱/۳۸	۶۴/۵۴
نئودیمیم	۷۶/۷۴	۱۲/۲۸	۲۶/۴۷
لاتانیم	۳۰/۰۷	۲۹/۰۸	۳۰/۰۷

جدول (۴-۲۹) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی سیانکس ۲۷۲، دپا و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه

نسبت عناصر	فاکتور جدایش		
	سیانکس ۲۷۲	دپا	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲+۲ (ml) دپا
Nd/La	۲/۹۴	۷/۶۷	۱/۱۹
La/Gd	۳۳/۳۳	۲۴۳/۹۱	۴/۲۳
Gd/Nd	۱۰/۰۰	۳۱/۷۸	۵/۰۶
Dy/La	۱/۶۷	۴۲۶۷/۶۷	۳۰۴۷/۶۷
Dy/Nd	۱/۳۶	۵۵۶/۰۹	۳۶۴۰/۲۷
Dy/Gd	۱۳/۵۷	۱۷/۵۰	۷۲۰/۰۵

جدول (۴-۳۰) مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه

عناصر	درصد استخراج		
	HQ	دپا	۸ (ml) دپا+۲ (ml) HQ
دیسپروسیم	۲۵/۰۰	۹۹/۹۵	۹۹/۹۴
گادولینیم	۱/۹۶	۹۹/۰۶	۹۹/۹۴
نئودیمیم	۹/۹۰	۷۶/۷۴	۹۷/۸۳
لاتانیم	۲۷/۵۷	۳۰/۰۷	۶۴/۷۹

جدول (۴-۳۱) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی دپا، HQ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه

فاکتور جدایش			نسبت عناصر
HQ (ml) ۲+دپا (ml) ۸	HQ	دپا	
۲۴/۵۹	۳/۴۵	۷/۶۷	Nd/La
۹۵۴/۶۷	۲۰/۰۰	۲۴۳/۹۱	La/Gd
۳۸/۹۴	۵/۵۶	۳۱/۷۸	Gd/Nd
۹۹۷/۳۴	۳/۸۵	۴۲۶۷/۶۷	Dy/La
۴۰/۶۷	۲/۲۷	۵۵۶/۰۹	Dy/Nd
۱/۰۴	۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	Dy/Gd

جدول (۴-۳۲) مقایسه درصد استخراج حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی در شرایط بهینه

درصد استخراج			عناصر
HQ (ml) ۲+سیانکس ۲۷۲ (ml) ۸	سیانکس ۲۷۲	HQ	
۲۳/۰۸	۱۵/۹۷	۲۵/۰۰	دیسپروسیم
۱۳/۷۹	۱/۳۸	۱/۹۶	گادولینیم
۲۸/۵۷	۱۲/۲۸	۹/۹۰	نئودیمیم
۳۱/۹۷	۲۹/۰۸	۲۷/۵۴	لانتانیم

جدول (۴-۳۳) مقایسه فاکتور جدایش حلال‌های آلی HQ، سیانکس ۲۷۲ و سیستم ترکیبی

فاکتور جدایش			نسبت عناصر
HQ (ml) ۲+سیانکس ۲۷۲ (ml) ۸	HQ	سیانکس ۲۷۲	
۱/۸۸	۱۲/۵۰	۲/۹۴	Nd/La
۱/۳۳	۲/۲۷	۳۳/۳۳	La/Gd
۱/۵۷	۱/۴۹	۱۰/۰۰	Gd/Nd
۲/۵۰	۵/۵۶	۱/۶۷	Dy/La
۲/۹۴	۲۰/۰۰	۱/۳۶	Dy/Nd
۱/۱۸	۳/۴۵	۱۳/۵۷	Dy/Gd

جدول (۴-۳۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا

نسبت توزیع عناصر نادر				غلظت اسید لاکتیک (مولار)	حلال های آلی
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۵۰	۸/۰۲	۱/۰	
۰/۰۱	۰/۰۳	۱/۰۲	۱۵/۷۵	۰/۸	
۰/۰۴	۰/۰۶	۱/۲۶	۲۰/۳۵	۰/۶	
۰/۰۴	۰/۰۸	۱/۳۶	۲۶/۴۶	۰/۴	

جدول (۴-۳۵) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا

درصد استخراج عناصر نادر				غلظت اسید لاکتیک (مولار)	حلال های آلی
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
۱/۹۶	۱/۹۶	۳۳/۳۳	۸۸/۹۱	۱/۰	
۱/۰۰	۲/۹۰	۵۰/۵۰	۹۴/۰۳	۰/۸	
۳/۸۵	۵/۶۶	۵۵/۷۵	۹۵/۳۲	۰/۶	
۳/۸۵	۷/۴۱	۵۷/۶۳	۹۶/۳۶	۰/۴	

جدول (۴-۳۶) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت اسید لاکتیک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱۶/۰۴	۴۰/۱۰۰	۴۰/۱۰۰	۲۵/۰۰	۲۵/۰۰	۱/۰۰	۱
۱۵/۴۴	۵۲۵/۰۰	۱۵۷۵/۰۰	۴۰/۰۰	۱۰۲/۰۰	۳/۰۰	۰/۸
۱۶/۱۵	۳۳۹/۱۷	۵۰۸/۷۵	۲۱/۰۰	۳۱/۵۰	۱/۵۰	۰/۶
۱۹/۴۶	۳۳۰/۷۵	۶۶۱/۵۰	۱۷/۰۰	۳۴/۰۰	۲/۰۰	۰/۴

جدول (۴-۳۷) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم HQ و دپا

نسبت توزیع				غلظت اسید لاکتیک (مولار)	حلال های آلی
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		۸ (ml) HQ + ۲ (ml) دپا
۰/۲۴	۰/۷۸	۱/۸۹	۲/۵۷	۱	
۱/۰۴	۱۳/۹۰	۸۸۰/۶۰	۱۵۹۸/۹	۰/۸	
۱/۷۴	۴۴/۶۰	۱۵۸۵/۹۰	۱۵۹۸/۹۰	۰/۶	
۲/۱۸	۱۰۴/۸۰	۱۵۸۵/۹۰	۱۵۹۸/۹۰	۰/۴	

جدول (۳۸-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم HQ و دپا

درصد استخراج عناصر نادر				غلظت اسید لاکتیک (مولار)	حلال های آلی
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		۲ (ml) HQ + ۸ (ml) دپا
۱۹/۳۵	۴۳/۸۲	۶۵/۴۰	۷۱/۹۹	۱	
۵۰/۹۸	۹۳/۲۹	۹۹/۸۹	۹۹/۹۴	۰/۸	
۶۳/۵۰	۹۷/۸۱	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۰/۶	
۶۸/۵۵	۹۹/۰۵	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۰/۴	

جدول (۳۹-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش در سیستم HQ و دپا

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت اسید لاکتیک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۳۶	۳/۲۹	۱۰/۷۱	۲/۴۲	۷/۸۸	۳/۲۵	۱
۱/۸۲	۱۱۵/۰۳	۱۵۳۷/۴۰	۶۳/۳۵	۸۴۶/۷۳	۱۳/۳۶	۰/۸
۱/۰۱	۳۵/۵۸	۹۱۸/۹۱	۳۵/۵۶	۹۱۱/۴۴	۲۵/۶۳	۰/۶
۱/۰۱	۱۵/۲۶	۷۳۳/۴۴	۱۵/۱۳	۷۲۷/۴۸	۴۸/۰۷	۰/۴

جدول (۴۰-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲

نسبت توزیع				غلظت اسید لاکتیک (مولار)	حلال آلی
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		۱۰ (ml) سیانکس ۲۷۲
۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۸	۰/۰۰۶	۱	
۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۸	
۰/۰۰۳	۰/۰۲۵	۰/۰۰۹	۰/۰۲۴	۰/۶	
۰/۰۳۱	۰/۰۶۰	۰/۰۴۱	۰/۰۷۶	۰/۴	

جدول (۴۱-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲

درصد استخراج عناصر نادر				غلظت اسید لاکتیک (مولار)	حلال آلی
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		۱۰ (ml) سیانکس ۲۷۲
۰/۰۶۹	۰/۲۹	۰/۸۴	۰/۵۹	۱	
۰/۲۴	۰/۱۹	۰/۲۶	۰/۱۹	۰/۸	
۰/۲۷	۲/۴۴	۰/۸۸	۲/۳۴	۰/۶	
۳/۰۱	۵/۶۶	۳/۹۴	۷/۰۶	۰/۴	

جدول (۴۲-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش عناصر نادر با سیانکس ۲۷۲

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت اسید لاکتیک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۴۲	۲/۰۰	۸/۵۷	۲/۸۳	۱۲/۱۴	۲/۳۳	۱
۱/۳۰	۱/۰۵	۱/۲۰	۱/۳۷	۱/۰۸	۱/۲۶	۰/۸
۲/۷۰	۱/۰۴	۸/۸۸	۲/۸۱	۳/۲۹	۹/۲۶	۰/۶
۱/۸۵	۱/۲۷	۲/۴۵	۱/۴۶	۱/۳۲	۱/۹۴	۰/۴

جدول (۴۳-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر نسبت توزیع عناصر نادر با دپا

نسبت توزیع				غلظت اسید لاکتیک (مولار)	حلال آلی ۱۰ (ml) دپا
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۷۲	۱۴/۸۴	۸۰۰	۱۳۰۰	۱	
۰/۸۲	۹/۶۹	۱۳۰۰	۱۵۹۸/۹	۰/۸	
۱/۳۵	۴۰/۳۳	۱۵۸۵/۹	۱۵۹۸/۹	۰/۶	
۱/۰۳	۱۱/۶۲	۱۵۸۵/۹	۱۵۹۸/۹	۰/۴	

جدول (۴۴-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر درصد استخراج با دپا

درصد استخراج عناصر نادر				غلظت اسید لاکتیک (مولار)	حلال آلی ۱۰ (ml) دپا
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۴۱/۸۶	۹۳/۶۸	۸۸/۸۷	۹۹/۹۲	۱	
۴۵/۰۵	۹۰/۶۴	۹۹/۹۲	۹۹/۹۴	۰/۸	
۵۷/۴۵	۹۷/۵۸	۹۹/۹۴	۹۹/۹۴	۰/۶	
۵۰/۷۴	۹۲/۰۸	۹۹/۷۷	۹۹/۹۴	۰/۴	

جدول (۴۵-۴) تأثیر غلظت اسید لاکتیک بر فاکتور جدایش با دپا

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت اسید لاکتیک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۶۲	۸۷/۶۰	۱۰۸۵/۵۰	۵۳/۹۱	۱۱۱۱/۰۰	۲۰/۶۱	۱
۱/۲۲	۱۶۵/۰۰	۱۹۴۹/۸۷	۱۳۴/۱۵	۱۵۸۵/۳۶	۱۱/۸۲	۰/۸
۱/۰۱	۳۹/۶۴	۱۱۸۴/۳۷	۳۹/۳۲	۱۱۷۴/۷۴	۲۹/۸۷	۰/۶
۳/۶۴	۱۳۷/۶۰	۱۵۵۲/۳۳	۳۷/۸۵	۴۲۶/۹۹	۱۱/۲۸	۰/۴

جدول (۴۶-۴) تأثیر غلظت EDTA بر نسبت توزیع عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا

نسبت توزیع عناصر نادر				غلظت EDTA (مولار)	حلال‌های آلی
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
۰/۳۰	۰/۲۲	۰/۱۷	۰/۰۷	۰/۵	
۰/۲۷	۰/۱۸	۰/۱۷	۰/۰۶	۰/۴	
۰/۲۸	۰/۲۳	۰/۱۸	۰/۰۸	۰/۳	
۰/۲۹	۰/۲۱	۰/۳۴	۰/۱۴	۰/۲	

جدول (۴۷-۴) تأثیر غلظت EDTA بر درصد استخراج عناصر نادر در سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا

درصد استخراج عناصر نادر				غلظت EDTA (مولار)	حلال‌های آلی
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
۲۳/۰۸	۱۸/۰۳	۱۴/۵۳	۶/۵۰	۰/۵	
۲۱/۲۵	۱۵/۲۵	۱۴/۵۳	۵/۷۰	۰/۴	
۲۱/۸۸	۱۸/۷۰	۱۵/۲۵	۷/۵۰	۰/۳	
۲۲/۴۸	۱۷/۳۶	۲۵/۳۷	۱۲/۲۸	۰/۲	

جدول (۴۸-۴) تأثیر غلظت EDTA بر فاکتور جدایش سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت EDTA (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۲/۴۴	۳/۱۴	۴/۲۸	۱/۲۹	۱/۷۶	۱/۳۶	۰/۵
۲/۸۳	۳	۴/۵	۱/۰۶	۱/۵۹	۱/۵۰	۰/۴
۲/۲۵	۲/۸۷	۳/۵	۱/۲۸	۱/۵۶	۱/۲۰	۰/۳
۲/۴۰	۱/۵۰	۲/۰۲	۱/۶۲	۱/۱۷	۱/۳۸	۰/۲

جدول (۴-۴۹) مقایسه بهترین نتایج از درصد استخراج سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک

درصد استخراج سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک				عناصر نادر
۱۰ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۱۰ (ml) سیانکس ۲۷۲ به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۶ مولار	۲ (ml) HQ و ۸ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	
۹۹/۹۴	۲/۳۴	۹۹/۹۴	۹۴/۰۳	دیسپروسیم
۹۹/۹۲	۰/۸۸	۹۹/۸۹	۵۰/۵۰	گادولینیم
۹۰/۶۴	۲/۴۴	۹۳/۲۹	۲/۹۰	نیودیمیم
۴۵/۰۵	۰/۲۷	۵۰/۹۸	۱/۰۰	لانتانیم

جدول (۴-۵۰) مقایسه بهترین نتایج از فاکتورهای جدایش سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک

فاکتور جدایش				نسبت عناصر
۱۰ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۱۰ (ml) سیانکس ۲۷۲ به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۶ مولار	۲ (ml) HQ و ۸ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	
۱۱/۸۲	۹/۲۶	۱۳/۳۶	۳	Nd/La
۱۵۸۵/۳۶	۳/۲۹	۸۴۶/۷۳	۱۰۲	La/Gd
۱۳۴/۱۵	۲/۸۱	۶۳/۳۵	۴۰	Gd/Nd
۱۹۴۹/۸۷	۸/۸۸	۱۵۳۷/۴	۱۵۷۵	Dy/La
۱۶۵	۱/۰۴	۱۱۵/۰۳	۵۲۵	Dy/Nd
۱/۲۲	۲/۷	۱/۸۲	۱۵/۴۴	Dy/Gd

جدول (۴-۵۱) مقایسه فاکتورهای غنی سازی سیستم‌های مختلف با اسید لاکتیک

فاکتور غنی سازی				نسبت عناصر
۱۰ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۱۰ (ml) سیانکس ۲۷۲ به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۶ مولار	۲ (ml) HQ و ۸ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	
۲/۰۱	۹/۰۳	۱/۸۳	۲/۹۰	Nd/La
۲/۲۰	۳/۲۶	۱/۹۶	۵۰/۵۰	La/Gd
۱/۱۰	۲/۷۰	۱/۰۷	۱۷/۴۱	Gd/Nd
۲/۲۲	۸/۶۷	۱/۹۶	۹۴/۰۳	Dy/La
۱/۱۰	۱/۰۵	۱/۰۷	۳۲/۴۲	Dy/Nd
۱/۰۰	۲/۶۹	۱/۰۰	۱/۸۶	Dy/Gd

جدول (۴-۵۲) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر درصد استخراج عناصر نادر

درصد استخراج عناصر نادر در سیستم‌های مختلف			عناصر
۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) EDTA ۰/۴ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا	
۹۴/۰۳	۵/۷۰	۹۹/۹۲	دیسپروسیم
۵۰/۵۰	۱۴/۵۳	۶۴/۵۴	گادولینیم
۲/۹۰	۱۵/۲۵	۲۶/۴۷	نئودیمیم
۱/۰۰	۲۱/۲۵	۳۰/۰۷	لانتانیم

جدول (۴-۵۳) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور جدایش

فاکتور جدایش عناصر نادر در سیستم‌های مختلف			نسبت عناصر
۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) EDTA ۰/۴ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا	
۳/۰۰	۱/۵۰	۱/۲۰	Nd/La
۱۰۲/۰۰	۱/۵۹	۴/۲۳	La/Gd
۴۰/۰۰	۱/۰۶	۵/۰۶	Gd/Nd
۱۵۵۷۵/۰۰	۴/۵۰	۳۰۴۷/۶۷	Dy/La
۵۲۵/۰۰	۳/۰۰	۳۶۴۰/۲۷	Dy/Nd
۱۵/۴۴	۲/۸۳	۷۲۰/۰۵	Dy/Gd

جدول (۴-۵۴) مقایسه تأثیر افزودن عوامل کمپلکس ساز (اسید لاکتیک و EDTA) بر فاکتور غنی سازی

نسبت عنصر	فاکتور غنی سازی عناصر نادر در سیستم های مختلف		
	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) EDTA ۰/۴ مولار	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
Nd/La	۲/۹۰	۱/۴۰	۱/۱۴
La/Gd	۵۰/۵۰	۱/۴۷	۲/۱۵
Gd/Nd	۱۷/۴۱	۱/۰۵	۲/۴۴
Dy/La	۹۴/۰۳	۳/۷۰	۳/۳۲
Dy/Nd	۳۲/۴۲	۲/۷۰	۳/۷۸
Dy/Gd	۱/۸۶	۲/۵۶	۱/۵۵

جدول (۴-۵۵) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ

ضریب استریپینگ				غلظت اسید سولفوریک (مولار)	حلال های آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۰۳	۰/۳۲	۲/۲۸	۳/۸۸	۰/۵	
۰/۰۲	۰/۲۵	۱/۲۳	۲/۱۰	۱/۰	
۰/۰۲	۰/۲۹	۱/۷۲	۳/۴۹	۲/۰	
۰/۰۲	۰/۱۷	۱/۴۶	۱/۱۸	۴/۰	

جدول (۴-۵۶) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ

درصد استریپینگ				غلظت اسید سولفوریک (مولار)	حلال های آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۲/۹۱	۲۴/۲۴	۶۹/۵۱	۷۹/۵۱	۰/۵	
۱/۹۶	۲۰/۰۰	۵۵/۱۶	۶۷/۷۴	۱/۰	
۱/۹۶	۲۲/۴۸	۶۳/۲۴	۷۷/۷۳	۲/۰	
۱/۹۶	۱۴/۵۳	۵۹/۳۵	۵۴/۱۳	۴/۰	

جدول (۴-۵۷) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش استریپینگ

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت اسید سولفوریک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۷۰	۱۲/۱۲	۱۲۹/۳۰	۷/۱۲	۷۶/۰۰	۱۰/۷۰	۰/۵
۱/۷۱	۸/۴۰	۱۰۵/۰۰	۴/۹۴	۶۱/۵۰	۱۲/۵۰	۱
۲/۰۳	۱۲/۰۳	۱۷۴/۵۰	۵/۹۳	۸۶/۰۰	۱۴/۵۰	۲
۱/۲۴	۶/۹۴	۵۹/۰۰	۸/۵۹	۷۳/۰۰	۸/۵۰	۴

جدول (۴-۵۸) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر ضریب استریپینگ

ضریب استریپینگ				غلظت اسید کلریدیک (مولار)	حلال‌های آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۱۰	۰/۷۸	۱۸/۷۹	۱۰۷/۲۸	۰/۵	
۰/۱۰	۰/۷۸	۴/۰۰	۲/۴۳	۱	
۰/۰۸	۰/۷۵	۷/۴۰	۲۳/۷۸	۲	
۰/۰۷	۰/۶۸	۴/۶۵	۱۱/۵۷	۴	

جدول (۴-۵۹) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر درصد استریپینگ

درصد استریپینگ				غلظت اسید کلریدیک (مولار)	حلال‌های آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۹/۰۹	۴۳/۸۲	۹۴/۹۵	۹۹/۰۸	۰/۵	
۹/۱	۴۲/۵۳	۸۰	۷۰/۸۵	۱	
۷/۴۱	۴۲/۸۸	۸۸/۰۹	۹۷/۰۴	۲	
۶/۵۴	۴۰/۴۸	۸۲/۳	۹۲/۰۷	۴	

جدول (۴-۶۰) تأثیر غلظت اسید کلریدیک بر فاکتور جدایش استریپینگ

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت اسید کلریدیک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۵/۷۱	۱۳۷/۵	۱۰۷/۸	۲۴/۰۹	۱۸۷/۹	۷/۸	۰/۵
۱/۶۴	۳/۲۸	۲۴/۳	۵/۴	۴۰	۷/۴	۱
۴/۴۳	۴۳/۷۱	۴۰۹/۷۵	۹/۸۷	۹۲/۵	۹/۳۷	۲
۲/۴۹	۱۷/۰۱	۱۶۵/۲۸	۶/۸۴	۶۶/۴۳	۹/۷۱	۴

جدول (۴-۶۱) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ

نسبت توزیع				غلظت اسید نیتریک (مولار)	حلال‌های آلی
لانتانیم	نتودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۹۲	۱/۵۷	۱۲/۸۷	۵۸/۱۸	۰/۵	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ دپا (ml)
۱/۹۴	۲/۱۳	۷/۲۰	۱۶/۷۶	۱	
۰/۰۵	۰/۶۱	۵/۲۸	۲۷/۱۱	۲	
۰/۰۵	۰/۵۳	۲/۸۰	۷/۹۱	۴	

جدول (۴-۶۲) تأثیر غلظت‌های مختلف اسید نیتریک بر درصد استریپینگ

درصد استریپینگ				غلظت اسید نیتریک (مولار)	حلال‌های آلی
لانتانیم	نتودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۴۷/۹۲	۶۱/۰۹	۹۲/۷۹	۹۸/۸۴	۰/۵	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ دپا (ml)
۶۵/۹۹	۶۸/۰۵	۸۷/۸۰	۹۳/۳۷	۱	
۴/۷۶	۳۷/۸۹	۸۴/۰۸	۹۶/۴۴	۲	
۴/۷۶	۳۴/۶۴	۷۳/۶۸	۸۸/۷۸	۴	

جدول (۴-۶۳) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش استریپینگ

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت اسید نیتریک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۶/۶۲	۵۴/۲۵	۹۲/۵۸	۸/۲۰	۱۳/۹۹	۱/۷۱	۰/۵
۲/۳۳	۷/۸۷	۸/۶۴	۳/۳۸	۳/۷۱	۱/۱	۱
۵/۱۳	۴۴/۴۴	۵۴۲/۲۰	۸/۶۶	۱۰۵/۶۰	۱۲/۲	۲
۲/۸۲	۱۴/۹۲	۱۵۸/۲۰	۵/۲۸	۵۶/۰۰	۱۰/۶	۴

جدول (۴-۶۴) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر ضریب استریپینگ

ضریب استریپینگ				غلظت اسید سولفوریک (مولار)	حلال‌های آلی
لانتانیم	نتودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۰۶	۰/۲۱	۲/۵۲	۴/۱۴	۰/۵	۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار
۰/۰۴	۰/۱۹	۱/۹۶	۱/۴۲	۱	
۰/۰۴	۰/۱۷	۱/۳۷	۲/۵۲	۲	
۰/۰۳	۰/۱۳	۰/۸	۱/۵۸	۴	

جدول (۴-۶۵) تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر درصد استریپینگ

درصد استریپینگ				غلظت اسید سولفوریک (مولار)	حلال آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۵/۶۶	۱۷/۳۶	۷۱/۵۹	۸۰/۶۲	۰/۵	
۳/۸۵	۱۵/۹۷	۶۶/۲۲	۵۸/۶۸	۱	
۳/۸۵	۱۴/۵۳	۵۷/۸	۷۱/۵۹	۲	
۲/۹۱	۱۱/۵	۴۴/۴۴	۶۱/۲۴	۴	

جدول (۴-۶۶) تأثیر اسید سولفوریک بر فاکتور جدایش استریپینگ

فاکتور جدایش عناصر نادر						غلظت اسید سولفوریک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۵۶	۱۹/۸۰	۶۹/۳۰	۱۲/۰۰	۴۲/۰۰	۳/۵۰	۰/۵
۱/۳۸	۷/۴۷	۳۵/۵۰	۱۰/۳۰	۴۹/۰۰	۴/۷۵	۱
۱/۸۴	۱۴/۸۲	۶۳/۰۰	۸/۱۰	۳۴/۲۵	۴/۲۵	۲
۱/۹۷	۱۲/۱۵	۵۲/۷۰	۶/۱۵	۲۶/۷	۴/۳۰	۴

جدول (۴-۶۷) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر ضریب استریپینگ

ضریب استریپینگ				غلظت اسید کلریدریک (مولار)	حلال‌های آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۰۹	۰/۲۸	۸/۲۹	۱۳/۸۲	۰/۵	
۰/۰۴	۰/۲۱	۳/۱۷	۶/۵۵	۱	
۰/۰۵	۰/۲۵	۳/۹۲	۴۳	۲	
۰/۰۳	۰/۲	۲/۴۲	۱۱/۷۳	۴	

جدول (۴-۶۸) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپینگ

درصد استریپینگ				غلظت اسید کلریدریک (مولار)	حلال آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) دپا به همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار
لانتانیم	نئودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۸/۲۶	۲۱/۸۸	۸۹/۲۴	۹۳/۲۵	۰/۵	
۳/۸۵	۱۷/۳۶	۷۶/۰۲	۸۶/۷۵	۱	
۴/۷۶	۲۰/۰۰	۷۹/۶۷	۹۷/۷۳	۲	
۲/۹۱	۱۶/۶۷	۷۰/۷۶	۹۲/۱۴	۴	

جدول (۴-۶۹) تأثیر غلظت اسید کلریدریک بر فاکتور جدایش استریپینگ

فاکتور جدایش استریپینگ						غلظت اسید کلریدریک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۷۰	۴۹/۳۴	۱۵۳/۶۰	۲۹/۶۰	۹۲/۱۰	۳/۱۰	۰/۵
۲/۱۰	۳۱/۲۰	۱۶۳/۷۵	۱۵/۱۰	۷۹/۲۵	۵/۲۵	۱
۱۰/۹۷	۱۷۲/۰۰	۸۶۰/۰۰	۱۵/۶۸	۷۸/۴۰	۵/۰۰	۲
۴/۸۰	۵۸/۶۵	۳۹۱/۰۰	۱۲/۱۰	۸۰/۷۰	۶/۷۰	۴

جدول (۴-۷۰) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر ضریب استریپینگ

ضریب استریپینگ				غلظت اسید نیتریک (مولار)	حلال آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) سیانکس ۲۷۲ همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۰/۰۵	۰/۲۳	۴/۵۲	۴/۳۹	۰/۵	
۰/۰۴	۰/۲۹	۱۱/۱۷	۱۰۹/۶۵	۱	
۰/۰۵	۰/۲۵	۵/۱۳	۵/۹۴	۲	
۰/۰۵	۰/۲۵	۲/۳۱	۴/۹۳	۴	

جدول (۴-۷۱) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر درصد استریپینگ

درصد استریپینگ				غلظت اسید نیتریک (مولار)	حلال آلی ۸ (ml) سیانکس ۲۷۲ و ۲ (ml) سیانکس ۲۷۲ همراه ۲ (ml) اسید لاکتیک ۰/۸ مولار
لانتانیم	نیودیمیم	گادولینیم	دیسپروسیم		
۴/۷۶	۱۸/۷	۸۱/۸۸	۸۱/۴۵	۰/۵	
۳/۸۵	۲۲/۴۸	۹۱/۷۸	۹۹/۱۰	۱	
۴/۷۶	۲۰/۰۰	۸۳/۶۹	۸۵/۵۹	۲	
۴/۷۶	۲۰/۰۰	۶۹/۷۹	۸۳/۱۳	۴	

جدول (۴-۷۲) تأثیر غلظت اسید نیتریک بر فاکتور جدایش در استریپینگ

فاکتور جدایش استریپینگ						غلظت اسید نیتریک (مولار)
Dy/Gd	Dy/Nd	Dy/La	Gd/Nd	Gd/La	Nd/La	
۱/۰۰	۱۹/۰۹	۸۷/۸۰	۱۹/۶۰	۹۰/۰۰	۴/۶۰	۰/۵
۹/۸۲	۳۷۸/۱۰	۲۷۴/۳۰	۳۸/۵۰	۲۷۹/۲۵	۷/۲۵	۱
۱/۱۶	۲۳/۷۶	۱۱۸/۸۰	۲۰/۵۲	۱۰۲/۶۰	۵/۰۰	۲
۲/۱۳	۱۹/۷۲	۹۸/۶۰	۹/۲۴	۴۶/۲۰	۵/۵۰۰	۴

جدول (۴-۷۳) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک

عناصر	درصد استریپینگ سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک		
	اسید سولفوریک ۲ مولار	اسید کلریدریک ۲ مولار	اسید نیتریک ۲ مولار
دیسپروسیم	۷۷/۷۳	۹۷/۰۴	۹۶/۴۴
گادولینیم	۶۳/۲۴	۸۸/۰۹	۸۴/۰۸
نئودیمیم	۲۲/۴۸	۴۲/۸۸	۳۷/۸۹
لانتانیم	۱/۹۶	۷/۴۱	۴/۷۶

جدول (۴-۷۴) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور جدایش در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک

نسبت عناصر	فاکتور جدایش		
	اسید سولفوریک ۲ مولار	اسید کلریدریک ۲ مولار	اسید نیتریک ۲ مولار
Dy/Gd	۲/۰۳	۴/۴۳	۵/۱۳
Dy/Nd	۱۲/۰۳	۴۳/۷۱	۴۴/۴۴
Dy/La	۱۷۴/۵۰	۴۰۹/۷۵	۵۴۲/۲۰
Gd/Nd	۵/۹۳	۹/۸۷	۸/۶۶
La/Gd	۸۶/۰۰	۹۲/۵۰	۱۰۵/۶۰
Nd/La	۱۴/۵۰	۹/۳۷	۱۲/۲۰

جدول (۴-۷۵) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی در سیستم ترکیبی بدون اسید لاکتیک

نسبت عناصر	فاکتور غنی سازی		
	اسید سولفوریک ۲ مولار	اسید کلریدریک ۲ مولار	اسید نیتریک ۲ مولار
Dy/Gd	۱/۲۲	۱/۱۰	۱/۱۴
Dy/Nd	۳/۴۵	۲/۲۶	۲/۵۴
Dy/La	۳۹/۶۵	۱۳/۰۹	۲۰/۲۶
Gd/Nd	۲/۸۱	۲/۰۵	۲/۲۱
La/Gd	۳۲/۲۶	۱۱/۸۸	۱۷/۶۶
Nd/La	۱۱/۴۶	۵/۷۸	۷/۹۶

جدول (۴-۷۶) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ در سیستم حلال دوگانه با اسید لاکتیک

عناصر	درصد استریپینگ سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا با اسید لاکتیک		
	اسید سولفوریک ۰/۵ مولار	اسید کلریدریک ۲ مولار	اسید نیتریک ۱ مولار
دیسپروسیم	۸۰/۶۲	۹۷/۷۳	۹۹/۱
گادولینیم	۷۱/۵۹	۷۹/۶۷	۹۱/۷۸
نئودیمیم	۱۷/۳۶	۲۰/۰۰	۲۲/۴۸
لانتانیم	۵/۶۶	۴/۷۶	۳/۸۵

جدول (۴-۷۷) مقایسه عملکرد اسیدهای مختلف بر فاکتور جدایش مرحله استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک

نسبت عناصر	فاکتور جدایش سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا به همراه اسید لاکتیک		
	اسید سولفوریک ۰/۵ مولار	اسید کلریدریک ۲ مولار	اسید نیتریک ۱ مولار
Dy/Gd	۱/۶۵	۱۰/۹۷	۹/۸۲
Dy/Nd	۱۹/۸	۱۷۲	۳۷۸/۱
Dy/La	۶۹/۳	۸۶۰	۲۷۴۱/۳
Gd/Nd	۱۲	۱۵/۶۸	۳۸/۵
La/Gd	۴۲	۷۸/۴	۲۷۹/۲۵
Nd/La	۳/۵	۵	۷/۲۵

جدول (۴-۷۸) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی استریپینگ در سیستم ترکیبی به همراه اسید لاکتیک

نسبت عناصر	فاکتور غنی سازی سیستم سیانکس ۲۷۲ و دپا با اسید لاکتیک		
	اسید سولفوریک ۰/۵ مولار	اسید کلریدریک ۲ مولار	اسید نیتریک ۱ مولار
Dy/Gd	۱/۱۳	۱/۲۲	۱/۰۸
Dy/Nd	۴/۶۴	۴/۸۸	۴/۴۱
Dy/La	۱۴/۲۴	۲۰/۵۳	۲۵/۷۴
Gd/Nd	۴/۱۲	۳/۹۸	۴/۰۸
La/Gd	۱۲/۶۵	۱۶/۷۳	۲۳/۸۳
Nd/La	۳/۰۷	۴/۲۰	۵/۸۴

جدول (۴-۷۹) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر درصد استریپینگ سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک

عناصر	درصد استریپینگ		
	اسید نیتریک ۱ مولار به همراه اسید لاکتیک	اسید نیتریک ۲ مولار	اسید سولفوریک ۲ مولار
دی‌سپروسیم	۹۹/۱۰	۹۶/۴۴	۷۷/۷۳
گادولینیوم	۹۱/۷۸	۸۴/۰۸	۶۳/۲۴
نئودیمیوم	۲۲/۴۸	۳۷/۸۹	۲۲/۴۸
لانتانیم	۳/۸۵	۴/۷۶	۱/۹۶

جدول (۴-۸۰) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور جدایش سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک

نسبت عناصر	فاکتور جدایش		
	اسید نیتریک ۱ مولار به همراه اسید لاکتیک	اسید نیتریک ۲ مولار	اسید سولفوریک ۲ مولار
Dy/Gd	۹/۸۲	۵/۱۳	۲/۰۳
Dy/Nd	۳۷۸/۱۰	۴۴/۴۴	۱۲/۰۳
Dy/La	۲۷۴۱/۳۰	۵۴۲/۲۰	۱۷۴/۵۰
Gd/Nd	۳۸/۵۰	۸/۶۶	۵/۹۳
La/Gd	۲۷۹/۲۵	۱۰۵/۶۰	۸۶/۰۰
Nd/La	۷/۲۵	۱۲/۲۰	۱۴/۵۰

جدول (۴-۸۱) مقایسه بهترین عملکرد اسیدهای معدنی بر فاکتور غنی سازی سیستم‌های با اسید لاکتیک و بدون اسید لاکتیک

نسبت عناصر	فاکتور غنی سازی		
	اسید نیتریک ۱ مولار به همراه اسید لاکتیک	اسید نیتریک ۲ مولار	اسید سولفوریک ۲ مولار
Dy/Gd	۱/۰۸	۱/۱۵	۱/۲۳
Dy/Nd	۴/۴۱	۲/۵۴	۳/۴۶
Dy/La	۲۵/۷۴	۲۰/۲۶	۳۹/۶۷
Gd/Nd	۴/۰۸	۲/۲۲	۲/۸۱
La/Gd	۲۳/۸۳	۱۷/۶۶	۳۲/۲۶
Nd/La	۵/۸۴	۷/۹۶	۱۱/۴۷

Abstract

Various properties of rare elements caused increasing demand in different and new technologies and their prices in recent years. The fact is that their similar behavior in separation makes their differential separation very difficult. In recent years, a mixture of two organic solvents was used for better separation of rare earths from each other in solvent extraction method. Previous researches revealed that a number of these mixture systems could improve the differential separation of them. The aim of this research work and thesis is to find the possibility of differential separation of heavy and light rare earth elements using mixture systems i.e., Cyanex272 and HQ, Cyanex272 and D2EHPA, and finally HQ and D2EHPA. The results of different tests in this study showed that a mixture system of Cyanex272 and D2EHPA with volume ratio of 4 to 1 had the best fractional separation of rare earth elements including dysprosium, gadolinium, neodymium and lanthanum. The extraction efficiency of Dysprosium, gadolinium, neodymium and lanthanum using the mixture system of Cyanex272 and D2EHPA resulted in 99.92, 64.54, 26.47 and 30.07 percent, respectively. When lactic acid was used as a complexing agent in the the mixture system, the results showed that the fractional separation of rare earth elements were improved based on the parameters of extraction efficiency and separation factor. The extraction efficiency of Dysprosium, gadolinium, neodymium and lanthanum in the mixture system using 0.8M lactic acid resulted in 94.03, 50.50, 2.90 and 1.00 percent, respectively. Stripping of this mixture system using lactic acid was carried out with dilute nitric acid. Striping efficiencies of Dysprosium, gadolinium, neodymium and lanthanum using mixture system of Cyanex272 and D2EHP together with 0.2 (ml) of 0.8 M lactic acid with 0. 1 M nitric acid resulted in 99.10, 91.78, 22.48 and 3.85 percent, respectively. After determining the best mixture system of solvents i.e., Cyanex272 and D2EHPA and complexing agent of lactic acid, the effective factors and optimum conditions for the separation of heavy from light rare earth elements were investigated using response surface methodology. The results showed that the most influential parameters in the separation of rare elements were pH, concentration of organic solvents, volumes of organic solvents, concentration of the complexing agent and time, respectively. The

Optimization study showed that the optimum condition was at pH (0.1), the concentration of organic solvents (0.15 M), time (5 minutes) , the volume ratio of Cyanex272 to D2EHPA (1) and lactic acid concentration of (0.4M). At the optimum point separation of heavy and light rare earth elements with extraction efficiencies for Dysprosium (93.78), gadolinium (79.65), neodymium (7.85) and lanthanum (2.23) was obtained. The differential separation of heavy metals (Dysprosium and gadolinium) were carried out under conditions of pH (1.1), the concentration of organic solvents (0.15 M), time (15 minutes), volume ratio of Cyanex272 to D2EHPA (4) and the concentration of lactic acid (0.4 M) . Extraction efficiencies of Dysprosium, gadolinium, neodymium and lanthanum, under above conditions, were obtained, 85.23, 42.27, 1.67 and 0.60, respectively. On the other hand, the separation of light rare elements (lanthanum and neodymium) were conducted under the conditions of the pH (2.2), the concentration of organic solvent (0.05 M), time (5.0 minutes), volume ratio of Cyanex272 to D2EHPA (2.5) and 0.4 M concentration of lactic acid, so that the extraction efficiencies of Dysprosium, gadolinium, neodymium and lanthanum, were obtained, 99.99, 99.00, 73.70 and 21.23 percent, respectively.

Key words: rare earth element, differential separation, mixture system, Cyanex272, D2EHPA, HQ



University of Shahrood
Faculty of Mining, petroleum and Geophysics

PhD Thesis
in Mineral Processing Engineering

**Improving separation and purification of rare earth elements
using complexing agent in the solvent extraction method**

Seyyed Mohammad Seyyed Alizadeh Ganji

Supervisors:
Prof. Seid Ziaeddin Shafaei
Associate Prof. Nasser Godarzi

November 2015